Journal für praktische Chemie

N. F. Band 150, Heft 4—5 31. Januar 1938

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Über die Herstellung einiger Säureester, III

Von **F. Adickes**

(Eingegangen am 23. November 1937)

Für verschiedene Arbeiten mußte wieder eine Reihe teils neuer, teils bekannter Carbonsäureester hergestellt werden. Über die dabei gemachten Erfahrungen soll hiermit berichtet werden.

Noch unbekannt waren die folgenden Ester:

α,β-Dichlor-isobuttersäure-äthylester,
α-[Trimethylacetyl]-buttersäure-äthylester,
α-[Trimethylacetyl]-α-brom-buttersäure-äthylester,
α-Chlor-methyl-malonsäure-diäthylester,
Phenyl-α,α-dibrom-essigsäure-äthylester,
β-Benzyl-β-diphenylen-brenztraubensäure-methylester,
α,p-Toluylsulfon-α-phenyl-essigsäure-äthylester,
α,p-Toluylsulfon-α,α-diphenyl-essigsäure-äthylester,
Phenyl-α-chlor-malonsäure-dimethylester,
p-Toluylsulfon-malonsäure-diäthylester.

Schon beschrieben waren:

Tribrom-brenztraubensäure-äthylester,
2,4,6-Trinitrobenzoesäure-äthylester,
Phenyl-α-cyan-essigsäure-äthylester,
Mandelsäure-äthylester, Benzilsäure-äthylester,
Diphenyl-α-chlor-essigsäure-äthylester,
β-Diphenylen-α-oxy-acrylsäure-methyl- und -äthylester,
α,p-Toluylsulfon-isobuttersäure-äthylester.

Es gelang nicht, durch den Umsatz von p-toluylsulfinsaurem Natrium mit Phenyl-chlormalonsäureester, β-Diphenylen-

β-brom-brenztraubensäure-ester oder Chlormethan-tricarbonsäure-ester die entsprechenden p-Toluylsulfon-ester zu gewinnen (vgl. Mitteilung II). Dagegen konnte nunmehr in dem genannten α-p-Toluylsulfon-diphenyl-essigsäure-ester der erste Ester mit aromatisch persubstituiertem α-Kohlenstoffatom mit der Sulfongruppe in α-Stellung hergestellt werden. — Bei Versuchen zur Synthese von Estern mit zwei Sulfogruppen am α-Kohlenstoff erhielten wir das noch nicht beschriebene Äthyliden-p-toluylsulfoxyd-p-toluylsulfon. — Bezüglich des in der Mitteilung II beschriebenen Fluorenyl-9-p-toluylsulfons ist noch nachzutragen, daß das Wasserstoffatom in 9-Stellung noch nicht sauer genug ist, um mit Diazomethan zu reagieren.

Die Elementaranalysen (C, H) wurden nach der ausgezeichneten automatischen Halbmikroverbrennungsmethode von Reihlen-Weinbrenner vom Laboranten ausgeführt. — Einige der Halogenbestimmungen nach ter Meulen verdanke ich Fräulein cand. chem. L. Schaible. — Die Äthoxylbestimmungen machte Herr Dr. F. Pleßmann nach Vieböck und Schwappach[1]), wobei wir es praktisch fanden, dem vom Wäscher zum Absorptionsapparat führenden Röhrchen erst eine Aufwärtsbiegung zu erteilen, um ein Überkriechen der Phosphoraufschlemmung sicher zu vermeiden. — Bei der Schwefelbestimmung nach Asboth durch Schmelzen mit Soda und Natriumsuperoxyd war die zeitraubendes Eindampfen erfordernde Verunreinigung durch Kieselsäure beim Lösen der Schmelze in einer Porzellanschale sehr einfach zu vermeiden, indem man die stark alkalische Lösung aus dem auf dem Wasserbad stehenden Nickeltiegel (100 ccm Inhalt, erkaltende Schmelze an der Wand verteilen!) durch einen Heber aus Nickelrohr mit Gummischlauch und Quetschhahn in vorgelegte Salzsäure entsprechender Menge langsam eintropfen ließ.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Württ. Gesellschaft der Wissenschaften und der I. G. Farbenindustrie A.-G. habe ich für wertvolle Unterstützung zu danken.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).

α,β-Dichlor-isobuttersäure-äthylester (z. T. mit Frl. Dr. M. Meisenheimer)

Der Ester wurde neben α-Chlor-isobuttersäureester und sehr wenig höher siedenden, noch weiter chlorierten Produkten erhalten beim Eingießen des durch Einleiten von Chlor in Isobuttersäurechlorid bei 40—50° während 40 Stunden erhaltenen, bei 152—162° (740 mm) siedendem Dichlor-isobuttersäure-chlorids in das gleiche Volumen von abs. eisgekühltem Alkohol. Nach sorgfältiger Fraktionierung in einer Spiralrohrkolonne, deren Mantel mit Paraffinöl gefüllt und geheizt war, war der $Sdp._{735\,mm}$ 188—189°. Schon die bei 185 bis 188° siedende Fraktion zeigte 0,6% Kohlenstoff zuviel und 0,7% Chlor zu wenig.

30,38, 34,54 mg Subst.: 43,14, 49,20 mg CO_2, 14,84, 17,42 mg H_2O. — 92,0, 66,4 mg Subst.: 5,00, 7,25 ccm n/10-$AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_6H_{10}O_2Cl_2$ (184,99)	Ber. C 38,92	H 5,45	Cl 38,4
	Gef. „ 38,73, 38,83	„ 5,46, 5,64	„ 38,6, 38,8

Eine Äthoxylbestimmung nach Vieböck und Schwappach erwies sich als unmöglich, da ebenso wie beim α-Chlor-isobuttersäureester nur etwa die Hälfte der berechneten Menge gefunden wurde; wohl infolge einer gleichzeitigen Spaltung unter Äthylen- oder Chloräthan-Entwicklung. Eine zunächst 48 Stunden bei −40°, dann bei allmählich gesteigerter Temperatur durchgeführte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure änderte dies nicht wesentlich. Vgl. die analoge beim Tribrombrenztraubensäureester gemachte Erfahrung.

α-[Trimethylacetyl]buttersäure-äthylester

Der Ester wurde durch 2-stündiges Erhitzen des nach Wahlberg[1]) hergestellten Natriumenolates des γ-Trimethylacetessigesters mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung als farbloses, bei 16 mm bei 109° siedendes Öl erhalten. Ausbeute 75% d. Th.

22,03, 27,74 mg Subst.: 53,08, 66,73 mg CO_2, 19,60, 25,22 mg H_2O.

$C_{11}H_{20}O_3$ (200,16)	Ber. C 65,99	H 10,08
	Gef. „ 65,71, 65,61	„ 9,96, 10,17

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2071 (1911), ω-Brompinakolin nach Hill u. Kropa, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2509 (1933).

α-[Trimethylacetyl]α-brom-buttersäure-äthylester

Der im vorhergehenden beschriebene α-Trimethylacetyl-buttersäure-äthylester wurde in Tetrachlorkohlenstofflösung am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad durch Zutropfen von Brom bis zu 3% Überschuß bromiert. Die Entfärbung trat jeweils schnell ein. 2 Minuten nach beendeter Bromzugabe wurde i. V. Bromwasserstoff, Bromüberschuß und Tetrachlorkohlenstoff abgedampft und dann destilliert. Nach Entfärbung mit etwas Tierkohle und erneuter Destillation wurde der Ester in einer Ausbeute von 90% d. Th. als farbloses Öl vom $Sdp._{16\,mm}$ 131° erhalten.

23,67, 28,42 mg Subst.: 41,05, 49,15 mg CO_2, 14,78, 17,12 mg H_2O.

$C_{11}H_{19}O_3Br$ (279,06)	Ber. C 47,30	H 6,86	
	Gef. „ 47,30, 47,17	„ 6,98, 6,74	

α-Chlor-methyl-malonsäure-diäthylester

Der von Bischoff[1]) mittels Chlor aus sicher unreinem Methylmalonester in zweifellos unreiner Form hergestellte und nicht beschriebene Ester läßt sich bequemer durch Einwirken von Sulforylchlorid erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad gewinnen. Da die Methylierung des Natriummalonsäureesters stets sehr unreinen Ester ergibt, der durch Destillation nicht von Dimethylester und Malonester befreit werden kann, muß man über das Methylmalonamid reinigen[2]) oder einen aus α-Brom-propionsäure hergestellten Ester[3]) verwenden. Farbloses Öl vom $Sdp._{13}$ 102—103°.

44,62, 53,02 mg Subst.: 75,75, 90,00 mg CO_2, 25,00, 29,60 mg H_2O. — 0,1149 g Subst.: 5,45 ccm n/10-$AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_8H_{13}O_4Cl$ (208,56)	Ber. C 46,03	H 6,28	Cl 17,00
	Gef. „ 46,30, 46,30	„ 6,27, 6,25	„ 16,82

Phenyl-α,α-dibrom-essigsäure-äthylester

Mit Thionylchlorid hergestelltes Phenylessigsäurechlorid wurde im Quarzkolben am Rückflußkühler mit Brom (10% Überschuß) versetzt und 45 Stunden mit einer Quarz-

[1]) Liebigs Ann. Chem. **279**, 164 (1894).
[2]) R. Meyer u. Bock, Liebigs Ann. Chem. **347**, 98 (1906).
[3]) Morgan u. Walton, J. chem. Soc., London **1933**, 1064.

lampe aus nächster Nähe vor einem Aluminiumblech-reflektor bestrahlt. Die entstandenen Bromsäurehalogenide wurden hierauf mit Alkohol zu Estern umgesetzt. Nach wiederholter sorgfältiger Fraktionierung wurde bei 15 mm eine um 170° siedende Esterfraktion erhalten von immer noch nicht reinem Ester und mit einer Ausbeute von nur etwa 5% d. Th.

51,98, 52,44 mg Subst.: 72,23, 73,17 mg CO_2, 14,99, 15,08 mg H_2O. — 0,1588 g Subst.: 10,10 ccm n/10-$AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$ (321,91)	Ber. C 37,25	H 3,15	Br 49,65
	Gef. „ 37,90, 38,05	„ 3,32, 3,22	„ 50,9

Bromieren des Säurechlorids im Sonnenlicht oder elektrischem Licht führte nicht zum Ziel, ebensowenig die direkte Bromierung des Phenyl-essigesters, die im Sonnenlicht unter anderem p-Brom-benzoesäure ergab.

β-Benzyl-β-diphenylen-brenztraubensäure-methylester (z. T. mit Frl. Dr. G. Hinderer)

Die Darstellung des noch unbekannten Methylesters aus dem Natriumsalz des β-Diphenylen-α-oxy-acrylsäure-methylesters[1]) mit Benzylchlorid befriedigend zu gestalten gelang ebensowenig, wie W. Wislicenus[2]) dies beim Äthylester erreichte. Zwar konnte durch Vermeidung des Alkohols als Lösungsmittel die Abspaltung des Oxalylrestes und Entstehung des 9-Benzyl-fluorens größtenteils vermieden werden. Doch blieb die Reinausbeute kümmerlich. Ein Versuch nach Lund[3]), die Magnesiumverbindung umzusetzen, gelang nicht. Der β-Diphenylen-α-oxy-acrylsäuremethylester wurde in Äther auf dem Wasserbad mit der berechneten Menge pulvrisierten Natriums umgesetzt und mit $1^1/_2$ Mol Benzylchlorid 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Bestimmung des Chlors im Waschwasser zeigte 73% Umsatz (Rohausbeute 8 g aus 15 g Ester). Man trennte vom unumgesetzten Ester durch Waschen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff, in dem dieser leicht löslich ist. Vom 9-Benzylfluoren wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, dann weiter aus wenig heißem

[1]) R. Kuhn u. E. Levy, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2243 (1928).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 771 (1900); **46**, 2785 (1913).
[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 935 (1934).

Benzol unter Zugabe des doppelten Volumens Ligroin (Sdp. 75 bis 95°) getrennt. Es ist schwerer löslich als der Ester. Der Ester bildet farblose Krystalle vom Schmp. 117—119°.

27,64 mg Subst.: 81,93 mg CO_2, 13,22 mg H_2O. — Methoxyl nach Vieböck u. Schwappach: 0,0493 g Subst.: 8,80 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{23}H_{18}O_3$ (342,14)	Ber. C 80,67	H 5,30	OCH_3 9,07
	Gef. „ 80,84	„ 5,35	„ 9,22

p-Toluylsulfon-phenylessigsäure-äthylester

20 g Phenyl-chloressigsäure-äthylester (r. 0,1 Mol.) wurden mit 27 g (r. 0,15 Mol.) p-toluylsulfinsaurem Natrium[1]) in 40 ccm abs. Alkohol 15 Stunden auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Gemisch in einen kräftigen Erlenmeyerkolben gegossen, und nach dem Erkalten mit 150 ccm Wasser unter Rühren und Schütteln der Salzüberschuß aus dem abgeschiedenen Ester herausgelöst, abgesaugt und das Waschwasser mit Chloroform ausgezogen. Der Ester läßt sich aus Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform + Ligroin, Essigester, und am einfachsten aus Alkohol umkrystallisieren, weniger gut aus Benzol. Er ist in Chloroform spielend, in Aceton leicht löslich, sehr schwer dagegen in kaltem Ligroin, mäßig in heißem und in Schwefelkohlenstoff. Die Bestimmung des Chlors im Waschwasser zeigte quantitativen Umsatz. Die Ausbeute war auch nahezu die berechnete. Farblose, feine verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 113,5—114°.

35,86, 38,11 mg Subst.: 83,79, 89,36 mg CO_2, 17,56, 19,22 mg H_2O. — 0,2789 g Subst.: 0,2145 g $BaSO_4$ (Asboth). — 0,0421 g Subst. verbrauchten 7,95 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ (OC_2H_5 nach Vieböck u. Schwappach).

	$C_{17}H_{18}O_4S$ (318,2)			
Ber.	C 64,11	H 5,70	S 10,08	OC_2H_5 14,15
Gef.	„ 63,73, 63,95	„ 5,48, 5,63	„ 10,56	„ 14,18

α,p-Toluylsulfon-α,α-diphenylessigsäure-äthylester

5 g Diphenyl-chloressigsäure-äthylester wurden mit 6 g p-toluylsulfinsaurem Natrium[1]) in 50 ccm Lösungsmittel umgesetzt. In Äthanol oder tert. Butanol wurde zwar

[1]) Arndt u. Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 270, Anm. (1932).

in wenigen Stunden aller Chlorester umgesetzt, die Ausbeute war aber durch Nebenreaktionen sehr beeinträchtigt. Von verschiedenen Versuchen in Benzol, Toluol, Xylol, Dioxan, Aceton (+ NaJ) und Benzylcyanid ergab 40-stündiges Kochen in Xylol am Rückflußkühler im Ölbad nach dem Waschen mit Wasser (Chloresterumsatz-Kontrolle) Abdampfen des Xylols und Umkrystallisieren aus Äthanol bei vollständigem Chloresterumsatz die beste Ausbeute von 46% d. Th. Büschel tafeliger Krystalle. Schmp. 126—127°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol und in der Wärme in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Xylol, Eisessig, Aceton, Essigester und den Alkoholen. Schwer löslich in der Kälte in den Alkoholen, Eisessig, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff; in Ligroin, Äther und besonders Petroläther auch in der Wärme schwer löslich.

22,20, 36,80 mg Subst.: 56,93, 94,15 mg CO_2, 10,86, 18,54 mg H_2O. — 0,3051 g Subst.: 0,1864 g $BaSO_4$ (Asboth). — 43,05 mg Subst.: 6,45 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ (Vieböck u. Schwappach).

	$C_{23}H_{22}O_4S$ (394,2)			
Ber.	C 70,05	H 5,63	S 8,13	OC_2H_5 11,42
Gef.	„ 69,94, 69,68	„ 5,47, 5,63	„ 8,39	„ 11,25

Phenyl-chlor-malonsäure-dimethylester

Der Ester läßt sich entweder analog dem Diäthylester[1]) durch Einleiten von Chlor in die Lösung von Phenyl-malonsäure-dimethylester[2]) gewinnen oder durch Erhitzen dieses Esters mit Sulfurylchlorid im Überschuß auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, bis keine Reaktion mehr stattfindet. Bei der Destillation ging er bei 15 mm bei 170° über. Es wurde lange vergeblich durch Kühlen, Verreiben mit Petroläther usw. versucht, das Öl zur Krystallisation zu bringen, bis es dann eines Tages beim Versuch von einer Trübung abzufiltrieren, schnell und vollständig krystallisierte. Aus wenig Methylalkohol, oder durch Lösen in wenig Chloroform und Eingießen in Ligroin vom Sdp. 75—95° umkrystallisiert, hatte der Ester den Schmp. 57—57,5°. Er ist leicht löslich in Benzol, Aceton,

[1]) I. B. Flürscheim u. E. L. Holmes, J. chem. Soc., London 1928, 1613.

[2]) Hergestellt nach Stieglitz, J. Amer. chem. Soc. 40, 728 (1918).

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther.

34,68, 52,94 mg Subst.: 66,93, 105,48 mg CO_2, 10,86, 21,43 mg H_2O. — 0,1018 g Subst.: 4,28 ccm n/10-$AgNO_3$ (ter Meulen) (SO_2Cl_2-Präparat). — 0,2855 g Subst.: 0,1724 g AgCl (Cl_2-Präparat).

	$C_{11}H_{11}O_4Cl$ (242,54)		
Ber.	C 54,42	H 4,57	Cl 14,62
Gef.	„ 54,18, 54,34	„ 4,80, 4,53	„ 14,90, 14,94

p-Toluylsulfon-malonsäure-diäthylester (Dr. P. Schmidt)

Der Dimethylester wurde von Arndt und Martius[1]) durch Umsatz von p-toluylsulfinsaurem Natrium mit Chlormalonsäure-dimethylester und Reinigen über das Natriumenolat gewonnen, eine präparativ sehr ungünstig verlaufende Reaktion. Bei ihrer Anwendung auf den Chlormalonsäurediäthylester (3-stündiges Erhitzen in Äthanol) erhielten wir aus dem öligen Reaktionsprodukt sehr wenig vom gewünschten krystallisierten Diäthylester durch fraktioniertes Ausfrieren in Aceton–Kohlensäureschnee und Auftauen. Die Substanz hatte den Schmp. 39—40°, war wie der Dimethylester unlöslich in verd. Natriumbicarbonatlösung, löslich in 2 n-Soda und Lauge und zeigte mit Ferrichlorid schwache Enolreaktion.

41,31, 51,45 mg Subst.: 80,42, 100,45 mg CO_2, 21,08, 25,82 mg H_2O.

$C_{14}H_{18}O_6S$ (314,20)	Ber.	C 53,47	H 5,77
	Gef.	„ 53,22, 53,25	„ 5,72, 5,62

Tribrom-brenztraubensäure-äthylester

Es gelang nicht, die Herstellung aus Milchsäure und Brom in Äther nach Wichelhaus[2]), die nur 10% d. Th. an Rohester ergab, durch Bromieren der Säure unter Alkoholzusatz oder des Milchsäureesters mit oder ohne Äther zu verbessern. Auch enthielt der Ester immer eine kleine Menge einer etwa 10° höher schmelzenden Verunreinigung, die weder durch Umkrystallisieren (am besten aus Eisessig), noch durch Destillation i. V., $Sdp._{14}$ 150—160° (Anreicherung der Verunreinigung im höher Siedenden) völlig zu beseitigen war. Unser reinster Ester schmolz bei 97—99°. Bei der Äthoxylbestimmung nach

[1]) Liebigs Ann. Chem. **499**, 270 (1932).
[2]) Liebigs Ann. Chem. **143**, 10 (1867).

Vieböck und Schwappach wurde fast kein Äthoxyl erhalten. Trotzdem war kein Zweifel, daß der Ester vorlag, da C-, H- und Br-Bestimmung stimmten und nach der Verseifung mit Alkali Äthylalkohol mit der Jodoformprobe nachzuweisen war. Es muß eine Spaltung unter Bromäthan- oder Äthylen-Entwicklung eintreten. Vgl. die analoge beim α-Chlor-isobuttersäureester und α,β-Dichlor-isobuttersäureester angeführte Beobachtung.

2,4,6-Trinitrobenzoesäure-äthylester

Der von Sudborough[1]) mittels Phosphorpentachlorid über das Säurechlorid hergestellte Ester ließ sich bequemer durch 20-stündiges Erhitzen von 20 g Trinitrobenzoesäure in 80 ccm abs. Alkohol und 100 ccm konz. Schwefelsäure auf 100—105° herstellen. Schon beim Alkohol–Säureverhältnis 2 : 1 bleibt die Veresterung unvollständig. Der Ester scheidet sich beim Erkalten aus und wird mit kaltem Alkohol gewaschen (Ausbeute 17 g). Was sich beim Versetzen mit Eis noch abscheidet, ist so unrein, daß die Gewinnung nicht lohnt. Umkrystallisiert wurde aus viel Alkohol, gegebenenfalls unter Zusatz von Tierkohle. Fast farblose Blättchen (Sudborough gibt an: gelbe Platten) vom Schmp. 156—157°. Der Ester ist in heißem Xylol ziemlich leicht löslich. In hochsiedendem Ligroin, etwa wie in Alkohol, mäßig löslich. Ebenso leicht erhielten wir den Ester durch 4-stündiges Kochen der Säure mit Thionylchlorid und 2-stündiges Erhitzen des Säurechlorids mit 100 ccm abs. Alkohol: 18,5 g Rohprodukt aus 20 g Säure, allerdings etwas stärker gefärbt.

34,03, 45,87 mg Subst.: 46,57, 62,75 mg CO_2, 4,95, 10,13 mg H_2O. — 50,9 mg Subst.: 10,80 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ (Vieböck und Schwappach).

$C_9H_7O_8N_3$ (285,08)	Ber.	C 37,88	H 2,47	OC_2H_5 15,80
	Gef.	„ 37,32, 37,31	„ 2,61, 2,47	„ 15,93

Phenyl-α-cyan-essigsäure-äthylester
(Frl. Dr. G. Hinderer)

Der Versuch, bei Esterkondensationen die Ausbeute durch Gleichgewichtsverschiebung zu steigern, indem man nach Briese

[1]) J. chem. Soc., London **67**, 600 (1895).

und Mc Elvain[1]) den in der Reaktion entstehenden Alkohol abdestilliert, waren ohne Erfolg bei β-Diphenylen-α-oxy-acrylsäure-methylester aus Fluoren, Oxalsäure-dimethylester und Natriummethylat, und bei der Herstellung von 1,3-Diketohydrinden-2-carbonsäure-äthylester aus Phthalsäureester und Essigester. Eine kleine Steigerung der Ausbeute war dagegen zu beobachten bei der Kondensation von Benzylcyanid ($^1/_2$ Mol.) mit Kohlensäure-diäthylester (25% Überschuß) zu Phenyl-α-cyanessigsäure-äthylester mittels alkoholfreiem Natriumäthylat in 150 ccm Xylol bei 70—75° und 80—90 mm Druck während 6 Stunden. Ausbeute 63% d. Th., womit die in etwas umständlichem Verfahren mit Natriumamid von Nelsen und Cretcher[2]) erzielten 70% allerdings noch nicht ganz erreicht wurden.

Mandelsäure-äthylester

Das nach der Vorschrift der „Organiques Syntheses“[3]) hergestellte Mandelsäurenitril wurde sofort in mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohol mit der berechneten Menge Wasser eingebracht und dann weiter Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Ausbeute entsprach der für Mandelsäure selbst angegebenen und betrug annähernd 50% auf Benzaldehyd berechnet. Mit Schwefelsäure fand entgegen dem aus Patentangaben[4]) zu Erwartendem keine Ammonsalzabscheidung statt. Die direkte, in Analogie zum Benzilsäureester versuchte Überführung in den benötigten Chlorester mittels Chlorwasserstoff findet hier nicht statt.

Benzilsäure-äthylester (Frl. Dr. M. Meisenheimer)

Die Ausbeute bei der Veresterung mit Schwefelsäurezusatz (1 ccm auf 100 ccm Äthanol und 100 g Säure) unter Benzolzugabe und 3-maligem Abdestillieren des ternären Benzol–Alkohol–Wassergemisches betrug 80% d. Th. an 2-mal destilliertem reinen Ester (vgl. Diphenyl-chloressigsäure-ester in dieser Mitteilung und Fluoren-9-carbonsäure-äthylester, Mitteilung II) bei Anthranilsäure (HCl) und Trinitrobenzoesäure (H_2SO_4) war dies Verfahren erfolglos.

---

[1]) J. Amer. chem. Soc. **55**, 1697 (1933).
[2]) J. Amer. chem. Soc. **50**, 2758 (1928).
[3]) Sammelband I, 331. [4]) C. **1931**, I, 3511.

Diphenyl-α-chlor-essigsäure-äthylester

Klingers[1]) Verfahren, durch gesättigte alkoholische Salzsäure die Benzilsäure zugleich zu verestern und zu chlorieren, konnte durch das Abdestillieren des entstehenden Wassers als ternäres Benzol–Wasser–Alkoholgemisch bedeutend verbessert werden: 50 g Benzilsäure[2]) wurden mit 150 ccm abs. Alkohol in langhalsigem Claisenkolben mit Glasbandspirale (15 cm) 2 Stunden unter Einleiten von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad so erhitzt, daß der Kolbenhals als Rückflußkühler wirkte. Dann wurden 50 ccm Benzol zugegeben und das ternäre Gemisch abdestilliert (Sdp. 64,85°). Einleiten, Benzolzugabe und Abdestillieren wurden noch 2-mal wiederholt. Dann wurde der Benzolüberschuß abdestilliert bis Alkohol überging, so viel Alkohol zugegeben, daß die Schichtenbildung verschwand und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 4 Tagen goß man auf das 3-fache Volumen Eis. Das Öl krystallisierte bald größtenteils. Nach dem Absaugen wurde das Wasser mit 100 ccm Chloroform ausgezogen, in dem darauf der Ester gelöst wurde. Die filtrierte Lösung wurde zu 50 ccm Isopropylalkohol gegeben und zum Auskrystallisieren in den Eisschrank gestellt. Ausbeute an fast reinem, schön krystallisiertem Ester 90% d. Th. Erwärmung mit Alkohol und Wasser ist zu vermeiden. Schon beim Umkrystallisieren aus Äthanol bei Zimmertemperatur entstehen Verluste. Aus den Mutterlaugenölen ließ sich durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid, auf Eis gießen usw. eine kleine Nachausbeute von 4% d. Th. an bräunlichem Krystallisat gewinnen. Diphenylen-α-chloressigsäure-äthylester oder Diphenyl-α-brom-essigsäure-äthylester auf analogem Wege zu gewinnen, gelang nicht.

β-Diphenylen-α-oxy-acrylsäure-methyl- und Äthylester

Bei der Herstellung des Diphenylen-oxy-acrylsäure-äthylesters („Fluorenoxalester") hat W. Wislicenus[3]) einen

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1213 (1889); Liebigs Ann. Chem. **389**, 262 (1912).

[2]) Organiques Syntheses, Sammelband I, 82.

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 5771 (1900).

Schmelzpunkt von 74—76° angegeben. Spätere Bearbeiter[1]) fanden aber den Schmp. 89—90°. Wir erhielten bei verschiedenen Ansätzen beide Schmelzpunkte. Es handelt sich also um zwei Formen. Ganz entsprechend fanden wir gelegentlich beim Methylester außer der von R. Kuhn[2]) beschriebenen Form vom Schmp. 117,5° eine zweite vom Schmp. 127—128°. Während sich der Äthylester in einigen Wochen zersetzte, ist eine Portion des Methylesters jetzt nach einem Jahr noch unverändert.

α,p-Toluylsulfon-isobuttersäure-äthylester

Reiner als nach den Angaben von Troeger und Uhde[3]) aus dem Bromester im Einschmelzrohr (Ausbeute nicht angegeben) ließ sich der Ester durch 30-stündiges Sieden eines Gemisches von α-Chlorisobuttersäureester (15 g) mit einem Überschuß von p-toluylsulfinsaurem Natrium[4]) (30 g) in 15 ccm Xylol am Steigrohr gewinnen. Nach dem Auswaschen des mit 50 ccm Äther versetzten Ansatzes mit Wasser, Trocknen usw. erschienen beim Verdunsten des Äthers vollkommen farblose, große Krystalle vom angegebenen Schmp. 79—80°. Durch erneutes Erhitzen der Mutterlauge (Xylol und Ausgangsester) mit dem Salz konnte der wohl durch zwei Schichtenbildungen gestörte Umsatz fortgeführt werden, wobei zur Homogenisierung 10 ccm abs. Alkohol zugefügt wurden. So erhielten wir 55% d. Th. Auch bei 30-stündigem Erhitzen im Wasserbad in der Druckflasche in Äthanol wurde keine höhere Ausbeute erreicht, trotzdem 80% des Chlors umgesetzt waren. Der Ester ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, schwerer in Essigester. Umzukrystallisieren ist er aus Alkohol, Eisessig oder durch Eingießen einer Chloroformlösung in heißes Ligroin, in dem er auch in der Hitze schwer löslich ist.

Äthyliden-p-toluylsulfoxyd-p-toluylsulfon

Das analog der Vorschrift für die Umsetzung mit Benzylmercaptan von Fromm, Forster und v. Scherschewitzki[5])

---

[1]) J. v. Braun u. E. Anton, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 148 Anm. (1929).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2246 (1928).

[3]) J. prakt. Chem. [2] **59**, 330 (1899).

[4]) Vgl. Anm. 1 auf S. 86. [5]) Liebigs Ann. Chem. **394**, 345 (1912).

aus 20 g Acetaldehyd und 113 g p-Thiokresol in 200 ccm Eisessig durch Einleiten von etwas Chlorwasserstoff erhaltene Acetaldehyd-di-p-toluylmercaptal wurde unter Rühren und Wasserkühlung durch Einfließenlassen einer Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in $1^1/_2$ Liter Wasser und 60 ccm konz. Schwefelsäure oxydiert. Der Braunstein wurde abgesaugt und ebenso wie das Filtrat mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen des Äthers schied sich eine schön krystallisierte, weiße Substanz ab (10 g), die aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 112—113° zeigte.

21,98, 43,93 mg Subst.: 47,84, 95,89 mg CO_2, 11,13, 21,73 mg H_2O. — 0,1470 g Subst.: 0,2176 g $BaSO_4$ (Asboth).

$C_{16}H_{18}O_2S_2$	Ber. C 59,60	H 5,64	S 19,91
	Gef. „ 59,36, 59,53	„ 5,66, 5,53	„ 20,38

Das nicht krystallisierende restliche Öl wurde nochmals oxydiert und nun ein Körper vom Schmp. 108—109° erhalten, dessen Elementaranalyse (C, H, S) zwar auf das zu erwartende Disulfon stimmte, dessen Schmelzpunkt sich aber weder durch vielmaliges Umkrystallisieren, noch durch erneute Oxydation auf den von Fromm angegebenen von 156° bringen ließ, der, wie zu erwarten, über dem des Sulfoxyd-sulfons liegt.

Mitteilung aus dem Allgem. und Anorg.-Chem. Institut und aus dem Organ.-Pharmaz.-Chem. Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged

Spektrographische Untersuchungen in der Isochinolinreihe

II. Mitteilung[1])

Von **Eva Varga** und **G. v. Fodor**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Dezember 1937)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde der Ringschlußprozeß von α-arylierten β-Acylaminopropanolen zu den entsprechenden 3-Methyl-isochinolinabkömmlingen auf Grund des Absorptionsspektrums dieser beiden Verbindungstypen und eines isolierten Zwischenproduktes diskutiert. Für die Struktur des aus α-Piperonyl-α-oxy-β-piperonoylaminopropan (I) gebildeten Zwischenproduktes ergaben sich folgende drei Formelmöglichkeiten:

1. β-Piperonoylaminoisosafrol (II),
2. 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-4-oxy-6,7-methylendioxy-isochinolin (III) und
3. 2,5-Dipiperonyl-4-methyl-oxazolin (IV).

Von diesen wurde die Formel II als zutreffendste erkannt und diese Annahme durch die spektrographischen Daten weitgehend bestätigt[1]).

Um jedoch die Wahrscheinlichkeit der anderen beiden Formeln völlig auszuschließen, haben wir diesen analog gebaute Verbindungen untersucht und ihre Extinktionskurven mit der des Zwischenproduktes verglichen. Auf diese Weise wurde zuerst das 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-6,7-methylendioxy-isochino-

[1]) I. Mitteilung: M. Gerendás u. Eva Varga, J. prakt. Chem. **149**, 175 (1937).

lin (VII), das von Formel II nur durch den Ersatz einer OH-Gruppe gegen Wasserstoff verschieden ist, herangezogen (Abb. 1, Kurve 3). Die Extinktionskurve dieser Verbindung weist drei Absorptionsmaxima auf; das langwellige Maximum des entsprechenden Isochinolinderivates (VI) (Abb. 1, Kurve 4), bleibt also auch bei partieller Hydrierung des Ringsystems erhalten, wobei es nur etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben und dadurch mit der zweiten Bande teilweise verschmolzen wird. Das Auftreten der Isochinolinbande kann also keineswegs nur auf das System mit konjugierten Doppelbindungen zurückgeführt werden. Bei völliger Hydrierung des Isochinolinringes — wie es bereits Kitasato[1]) [isochinolin

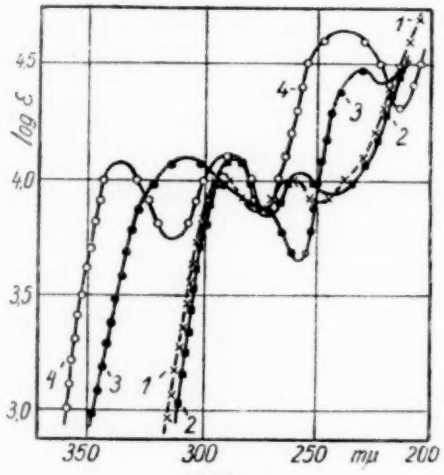


Abb. 1

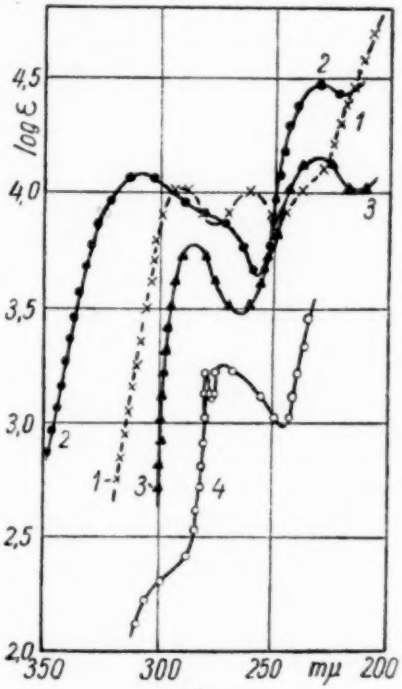


Abb. 2

Zu Abb. 1

1 ×–×–× α-Piperonyl-α-oxy-β-piperonoylaminopropan
2 ■–■–■ α-Piperonyl-β-piperonoylaminopropan
3 ●–●–● 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-6,7-methylendioxy-
4 ○–○–○ 1-Piperonyl-3-methyl-6,7-methylendioxy-isochinolin

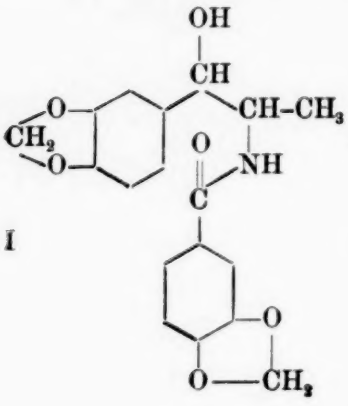
Zu Abb. 2

1 ×–×–× α-Piperonyl-α-oxy-β-piperonoylaminopropan [isochinolin
2 ●–●–● 1-Piperonyl-3-methyl-3,4-dihydro-6,7-methylendioxy-
3 ▲–▲–▲ Zwischenprodukt
4 ○–○–○ 2,5-Diphenyloxazolin

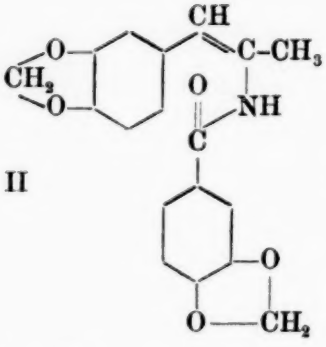
[1]) Zenjiro Kitasato, Acta phytochim. 3, 175—258 (1927), Universität Tokio.

bei Tetrahydro-papaverin und dessen Analoga feststellte — verschwindet diese Bande fast vollständig.

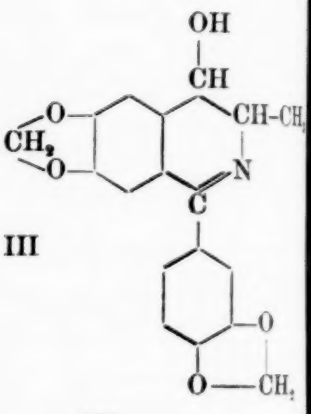
Da beim Zwischenprodukt (Abb. 2, Kurve 3) nur zwei Absorptionsbanden auftreten, kann es kein Dihydroisochinolinderivat sein. Um zu beweisen, daß eine Hydroxylgruppe bei den untersuchten Verbindungstypen keine merklichen Absorptionsunterschiede bewirkt, haben wir das α-Piperonyl-β-piperonoyl-aminopropan (V) mit dem α-Piperonyl-α-oxy-β-piperonoyl-aminopropan (I) verglichen (Abb. 1, Kurven 1 und 2). Wie aus den Kurven und aus folgender Tabelle ersichtlich, ist fast gar kein Unterschied zu bemerken.



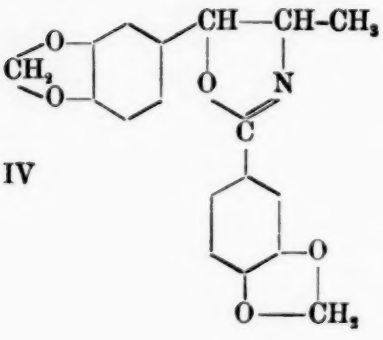
I



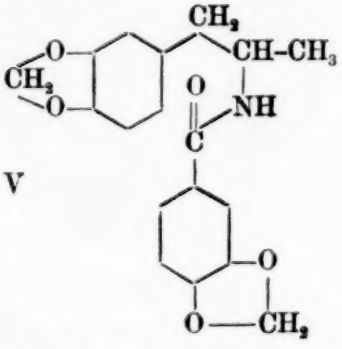
II



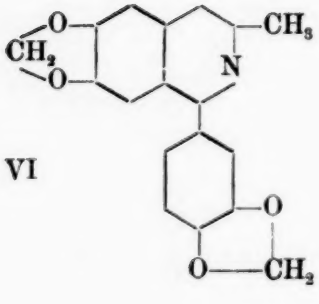
III



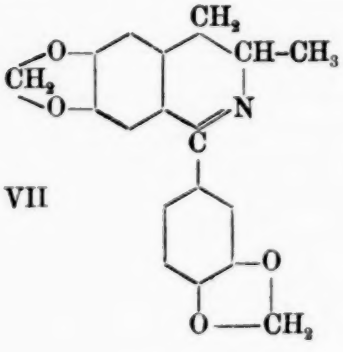
IV



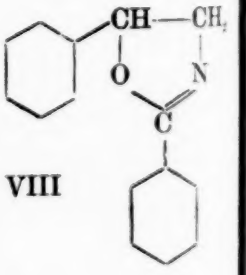
V



VI



VII



VIII

Da bisher kein der Formel III entsprechendes Oxazolinderivat synthetisiert wurde, haben wir das von Wolfheim beschriebene 2,5-Diphenyl-oxazolin[1]) (VIII) dargestellt, das um zwei Methylendioxy- und eine Methylgruppe ärmer als die Substanz nach Formel IV ist, und daher in seiner Absorption mit dem Zwischenprodukt verglichen werden konnte (Abb. 2, Kurve 4).

Das Oxazolinderivat weist drei Absorptionsmaxima auf, von denen die langwellige erste Bande eventuell dem Oxazolinringsystem, die zwei anderen dem Phenylchromophor zugeordnet werden können. Es ist aber möglich, daß auch das erste Maximum den Phenylkernen zuzuschreiben ist, da nach Scheibe[2]) die fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen im allgemeinen keine charakteristische Absorption zustande bringen. Jedenfalls ist die Kurve des Oxazolinderivates von der des Zwischenproduktes völlig verschieden. Ein eingehenderes Studium der Absorption von Oxazolinen scheiterte an ihrer schweren Zugänglichkeit.

All diese Beiträge zur früheren Arbeit[3]) beweisen die große Verschiedenheit der Absorption — und damit der Struktur — des Zwischenproduktes von den des Dihydroisochinolin- und des Oxazolinderivates (Abb. 2, Kurven 2, 3, 4). Abb. 2 gibt die Extinktionskurven der drei in Frage kommenden Verbindungstypen im Vergleich zu der des Zwischenproduktes an, woraus mit Recht auf die Gültigkeit der Formel II geschlossen werden kann.

Verbindung	Abb.	Kurve	I. Max.	log ε	II. Max.	log ε	III. Max.	log ε
I	1	1	—	—	291 mμ	4,02	261 mμ	4,00
	2	1						
V	1	2	—	—	287	4,10	258	4,04
VII	1	3	308 mμ	4,10	(272)	3,88	231	4,48
	2	2	308		(272)		231	4,48
Zwischenprod.	2	3	—	—	285	3,76	232	4,14
VI	1	4	336	4,06	289	4,04	240	4,56
VIII	2	4	(295)	2,35	279	3,24	270	3,26

[1]) Wolfheim, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1448 (1914).

[2]) G. Scheibe u. W. Frömel, Lösungsspektren von Lösungen und Flüssigkeiten. Leipzig 1936. S. 159.

[3]) Vgl. Anm. 1 auf S. 94.

Die vorstehende Tabelle gibt die Lage der Absorptionsmaxima und die log ε-Werte an der Stelle der Maxima an.

Bezüglich Methodisches weisen wir auf die frühere Arbeit[1]) hin. Verbindungen V und VII wurden seitens Herrn Dr. O. Wolfes (Forschungslaboratorium der Firma E. Merck) in freundlichster Weise überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle wärmsten Dank aussprechen möchten. Sämtliche Präparate wurden mehrfach umkrystallisiert bzw. bei 2 mm Druck destilliert und durch die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte bzw. Siedepunkte auf Reinheit geprüft.

Bei Abschluß unserer Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. Á. v. Kiss für zahlreiche Anregungen zum Dank verpflichtet.

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 94.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Synthese des Hystazarins

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 13. Dezember 1937)

Die Gewinnung größerer Mengen reinen Hystazarins bereitete bisher Schwierigkeiten. Nach Liebermann und Schoeller[1]) erhält man durch Kondensation von Brenzcatechin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart konz. Schwefelsäure ein stark verunreinigtes Hystazarin. Bereits in der grundlegenden Arbeit über die Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel, geben Friedel und Crafts[2]) an, daß ihre Kondensationsmethode auf hydroxylhaltige Verbindungen wegen Einwirkung der Hydroxylgruppen auf das Aluminiumchlorid nicht anwendbar sei. Aus diesem Grunde hat Lagodzinski[3]) an Stelle des Brenzcatechins dessen Dimethyläther mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid im Schwefelkohlenstoff zur 3,4-Dimethoxy-o-benzoylbenzoesäure kondensiert, die mit konz. Schwefelsäure den Dimethyläther des Hystazarins liefert. Auf diese Weise wird der Hystazarindimethyläther leicht rein erhalten, die Verseifung der beiden Methoxygruppen stößt jedoch auf Schwierigkeiten. Konz. Schwefelsäure spaltet bei Temperaturen von 130—150° hauptsächlich nur eine Methylgruppe ab. Höhere Temperaturen bewirken die Verseifung der zweiten Methoxygruppe, aber gleichzeitig erfolgt auch die Umwandlung von Hystazarin in Alizarin.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2503 (1888).

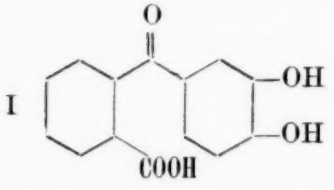
[2]) C. R. **84**, 1453 (1877).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 118 (1895); Liebigs Ann. Chem. **342**, 102 (1905).

Daß auch freie Phenole mit Phthalsäureanhydrid unter Verwendung von Aluminiumchlorid zu den entsprechenden Oxy-o-benzoylbenzoesäuren kondensiert werden können, haben zuerst F. Ullmann und W. Schmidt[1]) beobachtet. Diese lassen die Komponenten bei Verwendung von Acetylentetrachlorid als Verdünnungsmittel bei höherer Temperatur aufeinander einwirken. Dieses Verfahren führt im Falle des Brenzcatechins nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es konnte keine dem Hystazarin zugrundeliegende Ketosäure erhalten werden.

Eine weitere Synthese des Hystazarins ist im D.R.P. 298345[2]) angeführt. Danach bildet sich Hystazarin durch Kondensation von Brenzcatechin und Phthalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid unter Anwendung eines Überschusses an Phthalsäureanhydrid, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Auch dieses Verfahren liefert ein stark verunreinigtes Hystazarin. Zum gleichen Ergebnis kommt man beim Verschmelzen der beiden Komponenten in der Natrium–Aluminiumchloridschmelze in einem Arbeitsgang bei entsprechend hoher Temperatur.

Kondensiert man aber in der Natrium–Aluminiumchloridschmelze bei 130—138°, so wird ausschließlich eine Ketosäure vom Schmp. 207° erhalten, die bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad fast quantitativ Hystazarin (90%) und Alizarin (10%) liefert. Auf Grund der gleichzeitigen Bildung von Hystazarin und Alizarin muß die Ketosäure die Struktur der 3,4-Dioxy-o-benzoylbenzoesäure I haben.



I

Der Ringschluß der Säure I verläuft zum überwiegenden Teil nach der Seite hin, daß Hystazarin gebildet wird. Im Falle von substituierten Phthalsäuren kann sich dieses Verhältnis verschieben. Es wurden noch 3-Chlor-, 4-Chlor- und 3,6-Dichlor-phthalsäureanhydrid auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Brenzcatechin geprüft. Aus 3-Chlor- und 4-Chlor-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 2098 (1919).
[2]) Frdl. **13**, 390.

phthalsäureanhydrid erhält man über die 3′(6′)-Chlor- bzw. 4′(5′)-Chlor-3,4-Dioxy-benzophenon-2′-carbonsäure 5-Chlorhystazarin (90 %) neben 5(8)-Chlor-alizarin und 6-Chlorhystazarin (90 %) neben 6(7)-Chloralizarin. 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid kondensiert sich mit Brenzcatechin zur 3′,6′-Dichlor-3,4-dioxybenzophenon-2′-carbonsäure und gibt beim Ringschluß ungefähr gleiche Teile 5,8-Dichlorhystazarin und 5,8-Dichloralizarin.

Beschreibung der Versuche

3,4-Dioxy-benzophenon-2′-carbonsäure (I)

25 g Brenzcatechin werden mit 25 g Phthalsäureanhydrid gemischt und bei 110° im Laufe $^1/_2$ Stunde in eine Schmelze aus 200 g Aluminiumchlorid und 40 g Kochsalz eingetragen. Unter ständigem Rühren wird sodann noch 1 Stunde bei 130° bis 138° (Innentemperatur) erhitzt. Die weinrote Schmelze wird nach dem Erstarren und Abkühlen mit Eiswasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und gekocht. Aus dem Filtrat krystallisiert die Dioxybenzoylbenzoesäure in schwach gelblichen Krystallen. Ausbeute 25 g. Aus verd. Essigsäure Krystalle vom Schmp. 207°. Die Lösung in Kalilauge ist gelb. Konz. Schwefelsäure löst rot.

0,0181 g Subst.: 0,0432 g CO_2, 0,0061 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_5$ Ber. C 65,1 H 3,9 Gef. C 65,2 H 3,8

Der Methylester, mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, schmilzt bei 178° (aus Methylalkohol).

0,3163 g Subst.: 0,2561 g AgJ.

$C_{16}H_{14}O_5$ Ber. CH_3O 10,8 Gef. CH_3O 10,7

Die Verseifung des Methylesters gab wieder die Säure vom Schmp. 207°.

Ringschluß der 3,4-Dioxy-benzophenon-2′-carbonsäure

Die Oxyketosäure wird in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und 10—15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird in Wasser gegossen. Dann wird filtriert, ausgewaschen und das Hystazarin mit Wasser ausgekocht. Aus 35 g Säure 31 g Rohhystazarin. Die Lösung in Alkali ist blau.

Zur Bestimmung der Menge Alizarin im „Rohhystazarin" wird i. V. bei 320° sublimiert. Nach 2—3 Stunden ist das Hystazarin in gelben Nadeln in den unteren Teil der Glocke sublimiert, während das Alizarin sich darüber absetzt. Bei konstanter Temperatur sind Hystazarin und Alizarin scharf voneinander getrennt. 2,9 g Rohhystazarin liefern 2,5 g Hystazarin und 0,25 g Alizarin (Schmp. 284°).

Einfacher ist die Reinigung des „Rohhystazarins" über das Acetylderivat.

Acetylierung des Hystazarins[1]): 10 g Rohhystazarin werden in 100 ccm Pyridin gelöst. Man läßt vorsichtig erkalten, damit das Pyridinsalz nicht auskrystallisiert und gibt dann 10 ccm Essigsäureanhydrid dazu. Nach kurzer Zeit fällt das Acetylprodukt aus. Nach längerem Stehen wird filtriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 10 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol, Essigsäureäthylester, Pyridin, Xylol oder Eisessig schmilzt das Diacetylhystazarin bei 210°.

0,0286 g Subst.: 0,0698 g CO_2, 0,0101 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_6$ Ber. C 66,67 H 3,74 Gef. C 66,56 H 3,95

Verseifung des Acetylhystazarins: Das reine Acetylprodukt wird in die 10-fache Menge kalter konz. Schwefelsäure unter Rühren eingetragen. Nach 10 Minuten wird die braunrote Lösung in Wasser gegossen, abgesaugt und gut ausgewaschen. Das so erhaltene Hystazarin löst sich in Alkali und konz. Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe[2]). Zur Analyse wird aus Pyridin umkrystallisiert.

$C_{14}H_8O_4$ Ber. C 70,0 H 3,3 Gef. C 69,9 H 3,5

Die Überlegenheit dieses Verfahrens zur Herstellung von Hystazarin gegenüber seiner Gewinnung in der Natrium–Aluminiumchloridschmelze in einem Arbeitsgang und gegenüber dem Verfahren des D.R.P. 298345 (a. a. O.), geht aus folgender Zusammenstellung hervor. Zur Kondensation wurden in allen drei Fällen 5 g Phthalsäureanhydrid und 5 g Brenzcatechin verwendet.

1. Kondensation in der Aluminiumchlorid–Kochsalzschmelze in einem Arbeitsgang. Man verfährt wie bei der Darstellung

[1]) Dimroth, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 482 (1920).
[2]) Raudnitz, J. prakt. Chem. [2] **123**, 284 (1929).

der 3,4-Dioxy-o-benzoylbenzoesäure angegeben. Nur erhöht man nach dem Eintragen die Temperatur auf 190° und verschmilzt $^3/_4$ Stunden lang. Rohhystazarin 6,3 g. Hieraus durch Acetylierung 2 g Hystazarindiacetat (209°).

2. Kondensation nach Beispiel 1 des D.R.P. 298345 6 g Rohhystazarin. Durch Acetylierung 1,6 g Acetylhystazarin (205°).

3. Durch Kondensation, wie oben beschrieben, über die 3,4-Dioxy-o-benzoylbenzoesäure. 4,9 g Acetylhystazarin (209°).

Dibenzoyl-hystazarin: 1 g Hystazarin wird in Pyridin heiß gelöst, 1,2 g Benzoylchlorid zugegeben und aufgekocht. Der Dibenzoesäureester krystallisiert aus Toluol in strohgelben Nadeln vom Schmp. 236°.

0,0179 g Subst.: 0,0493 g CO_2, 0,0060 g H_2O.

$C_{28}H_{16}O_6$ Ber. C 75,0 H 3,6 Gef. C 75,1 H 3,8

Toluolsulfosäureester des Hystazarins: In gleicher Weise bereitet aus 3 g Hystazarin und 6 g p-Toluolsulfochlorid. Aus Toluol gelbe Prismen, die bei 204° schmelzen.

0,2234 g Subst.: 0,1960 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}O_8S_2$ Ber. S 11,68 Gef. S 11,77

3,4-Dioxy-3′(6′)-chlor-benzophenon-2′-carbonsäure

Ein Gemisch aus 3,1 g 3-Chlorphthalsäureanhydrid und 2,5 g Brenzcatechin wird bei 140° in eine Schmelze aus 300 g Aluminiumchlorid und 60 g Natriumchlorid unter Rühren eingetragen. Es wird noch 1 Stunde lang bei 170° (Außentemp.) erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser wird mit Salzsäure angesäuert, 1 Stunde gekocht und heiß filtriert. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus Wasser und verd. Essigsäure umkrystallisiert. Ausbeute 2,9 g. Schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 187°. Die Lösung in Alkali ist gelb. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

0,2935 g Subst.: 0,1419 g AgCl.

$C_{14}H_9O_5Cl$ Ber. Cl 12,13 Gef. Cl 11,96

5-Chlorhystazarin

Die 3,4-Dioxy-3′(6′)-chlor-benzophenon-2′-carbonsäure wird in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird in Wasser gegossen

und vom orangefarbigen Niederschlag abfiltriert. Vom 5(8)-Chloralizarin trennt man entweder durch Sublimation i. V. oder besser über die Acetylprodukte.

5-Chlor-hystazarinacetat: 1 g Rohprodukt wird in 5 ccm Pyridin gelöst und in der Kälte 1 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt. Aus Pyridin gelbe Krystalle vom Schmp. 193°.

0,3276 g Subst.: 0,1364 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_6Cl$ Ber. Cl 9,90 Gef. Cl 10,03

Zur Verseifung des 5-Chlor-acetylhystazarins wird das Acetylderivat in die 10-fache Menge kalter konz. Schwefelsäure eingerührt. Die rotbraune Lösung wird in Wasser gegossen und das gelbe 5-Chlor-hystazarin abgesaugt und ausgewaschen. Sehr leicht löslich in Pyridin. Daraus gelbe Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen. Löslich in Alkali mit dunkelgrüner Farbe.

0,2170 g Subst.: 0,1121 g AgCl.

$C_{14}H_7O_4Cl$ Ber. Cl 12,93 Gef. Cl 12,78

3,4-Dioxy-3′,6′-dichlor-benzophenon-2′-carbonsäure

In eine Schmelze aus 150 g Aluminiumchlorid und 30 g Natriumchlorid trägt man unter Rühren bei 125—130° ein Gemisch aus 18 g 3,6-Dichlor-phthalsäureanhydrid und 12,5 g Brenzcatechin ein und steigert die Temperatur auf 150° (Ölbadtemp.). Nach 1 Stunde wird die zerkleinerte Masse mit Wasser aufgekocht und Salzsäure zugesetzt. Die beim Erkalten ausfallende Chloroxyketosäure wird aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Glänzende gelbe Prismen. Schmp. 205—206°. Die Lösungsfarbe in verd. Kalilauge ist braungelb. In konz. Schwefelsäure zuerst braungelb, nach kurzer Zeit eosinrot. Ausbeute 5 g.

0,1947 g Subst.: 0,1729 g AgCl.

$C_{14}H_8O_5Cl_2$ Ber. Cl 21,71 Gef. Cl 21,96

5,8-Dichlorhystazarin und 5,8-Dichloralizarin

Man löst die o-Dioxy-benzoyl-dichlor-benzoesäure in der 20-fachen Menge Nitrobenzol bei 150° und gibt 2 Teile Phosphorpentoxyd hinzu. Nach 2 Stunden wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand i. V. bei 320° subli-

miert. In den oberen Teil sublimiert das 5,8-Dichloralizarin in roten Nadeln und in den unteren das 5,8-Dichlorhystazarin in gelben Nadeln. Ihre Reinigung erfolgt über die Acetylderivate.

5,8-Dichloracetylhystazarin: 1 g 5,8-Dichlorhystazarin wird in 5 ccm Pyridin gelöst und in der Kälte 1 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt. Aus Alkohol zitronengelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 217°.

0,2174 g Subst.: 0,1567 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_6Cl_2$ Ber. Cl 18,06 Gef. Cl 17,83

Durch Verseifen des Acetylproduktes mit konz. Schwefelsäure in der Kälte resultiert das 5,8-Dichlorhystazarin. Aus Pyridin gelbe, breite Nadeln. In verd. Kalilauge dunkelgrün.

0,1993 g Subst.: 0,1866 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_2$ Ber. Cl 22,97 Gef. Cl 23,17

5,8-Dichlor-acetylalizarin: Durch kurzes Aufkochen von 1 g 5,8-Dichloralizarin in 3 ccm Pyridin und 1 ccm Essigsäureanhydrid. Man setzt 2 ccm Wasser zu und saugt in der Kälte ab. Aus Alkohol gelbe Nadeln, die bei 178° schmelzen.

0,2641 g Subst.: 0,1947 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_6Cl_2$ Ber. Cl 18,06 Gef. Cl 18,23

Konz. Schwefelsäure verseift in der Kälte zu 5,8-Dichloralizarin, das aus Eisessig prächtig rote Nadeln vom Schmp. 257° bildet. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Verd. Kalilauge löst blauviolett.

0,3002 g Subst.: 0,2764 g AgCl.

$C_{14}H_6O_4Cl_2$ Ber. Cl 22,97 Gef. Cl 22,78

3,4-Dioxy-4′(5′)-chlor-benzophenon-2′-carbonsäure

Verschmilzt man 3,1 g 4-Chlorphthalsäureanhydrid und 2,5 g Brenzcatechin mit 36 g Natrium–Aluminiumchlorid (1 : 5) bei 150° (Außentemperatur), so erhält man nach dem Zersetzen und Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 234°.

0,2897 g Subst.: 0,1440 g AgCl.

$C_{14}H_9O_5Cl$ Ber. Cl 12,13 Gef. Cl 12,30

6-Chlorhystazarin

Man löst die 3,4-o-Dioxybenzoyl-4′(5′)-chlor-benzoesäure in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure und erwärmt 10 bis 15 Min. auf dem Wasserbad, gießt die braunrote Lösung in Wasser und trennt vom 6(7)-Chloralizarin entweder durch Sublimation i. V. oder über die Acetylverbindungen.

Diacetylverbindung des 6-Chlorhystazarins, dargestellt mit Essigsäureanhydrid–Pyridin. Aus Benzol fast farblose Krystalle vom Schmp. 204,5°.

0,2779 g Subst.: 0,1086 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_6Cl$ Ber. Cl 9,90 Gef. Cl 9,67

Das Acetylprodukt, der Verseifung mit konz. Schwefelsäure unterworfen, ergibt 6-Chlorhystazarin. Aus Pyridin gelbe Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 310°. Verd. Kalilauge löst dunkelgrün.

0,2817 g Subst.: 0,1414 g AgCl.

$C_{14}H_7O_4Cl$ Ber. Cl 12,93 Gef. Cl 12,71

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

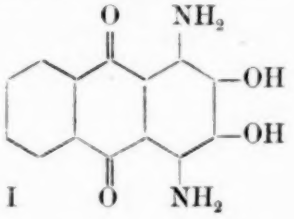
Über die Nitrierung des Hystazarins

Von **Hans Waldmann** und **Erich Wider**

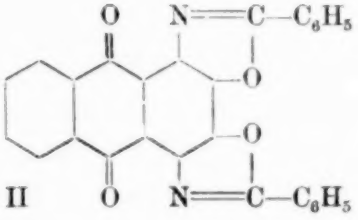
(Eingegangen am 13. Dezember 1937)

Kurze Angaben über die Nitrierung des Hystazarins finden sich bei H. Schrobsdorff[1]). Aus seinen Angaben muß man jedoch schließen, daß der Autor keine reinen Nitroprodukte in Händen hatte. Auf die Angabe von Schmelzpunkten verzichtet er.

Die Nitrierung des Hystazarins mit einem und mit 2 Mol Nitrat in konzentrierter Schwefelsäure führt zum 1-Nitro- und 1,4-Dinitro-hystazarin. Nitriert man unter den gleichen Bedingungen den Dimethyläther des Hystazarins mit einem Mol Nitrat, so wird 1-Nitro-2,3-dimethoxy-anthrachinon gewonnen, zu dem man auch durch Methylieren des 1-Nitro-hystazarins kommt. Durch zweckmäßige Reduktion gehen alle drei Nitrokörper in die entsprechenden Amine über. Das 1,4-Diamino-hystazarin I gibt mit Benzaldehyd das Anthrachinon-di-oxazol II, woraus folgt, daß die Aminogruppen in o-Stellung zu den Hydroxylgruppen stehen.



I



II

Damit ist auch die Konstitution der drei Nitroderivate sichergestellt. Überdies erhielt bereits Schrobsdorff (a. a. O.) bei der Oxydation des Mono- und Di-nitrohystazarins mit Sal-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2939 (1903).

petersäure Phthalsäure, womit bewiesen wurde, daß die Substituenten sich im gleichen Kern befinden.

Ganz analog wurde das 2-Oxy-3-chlor-anthrachinon mit 1 Mol Nitrat und konz. Schwefelsäure in 1-Nitro-2-oxy-3-chlor-anthrachinon übergeführt. Die o-Stellung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe wurde wieder durch die Bildung eines Oxazols bewiesen, das aus 1-Amino-2-oxy-3-chlor-anthrachinon und Benzoylchlorid erhalten wurde.

Zur Gewinnung des 2,3-Chlor-oxy-anthrachinons verfährt man am besten so, daß man zunächst Phthalsäureanhydrid und o-Chlor-phenol in der Kochsalz–Aluminiumchloridschmelze zur Chlor-oxy-benzoyl-o-benzoesäure verschmilzt und diese Ketosäure in einem zweiten Arbeitsgang mit konz. Schwefelsäure ringschließt. Arbeitet man durch Erhöhung der Reaktionstemperatur der Schmelze in einem Arbeitsgang, so erhält man direkt das 2,3-Chlor-oxy-anthrachinon aber erst nach umständlicher Reinigung und in geringerer Ausbeute.

Beschreibung der Versuche

1-Nitro-hystazarin

In eine Lösung von 4,8 g Hystazarin in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure trägt man unter Eiskühlung 2 g (1 Mol) fein pulverisiertes Kaliumnitrat unter Rühren ein. Nach einigen Stunden wird die rotbraune Lösung in Eiswasser gegossen, der grünlich-gelbe Niederschlag auf dem Filter gesammelt und aus Eisessig umgelöst. Ausbeute 4 g. Gelbe Tafeln. Schmp. 244° u. Zers. Das 1-Nitrohystazarin löst sich leicht in Methylalkohol, in Äthylalkohol schon sehr leicht in der Kälte; verd. Kalilauge löst mit thenardsblauer, konz. Schwefelsäure mit dunkelkirschroter Farbe.

0,0560 g Subst.: 2,29 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{14}H_7O_6N$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,64

1,4-Dinitrohystazarin

Wird aus 24 g Hystazarin und 20,4 g (2 Mol) Kaliumnitrat wie das Mononitroderivat bereitet. Ausbeute 22 g.

Das noch feuchte Rohprodukt wird aus Alkohol umgelöst. Eventuell bringt man das Dinitroprodukt durch Zusatz konz.

Salzsäure zur Abscheidung. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 222° und enthält noch geringe Mengen des Mononitrohystazarins. Völlig rein krystallisiert das 1,4-Dinitrohystazarin aus Äther in langen hellgelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 224°. Etwas löslich in heißem Wasser mit rotgelber Farbe, leichter in Äther; Methylalkohol löst gut, Äthylalkohol und Eisessig lösen sehr leicht. In verd. Alkali ultramarineblau. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte kaum.

0,0294 g Subst.: 2,31 ccm N (20,5°, 741 mm).

$C_{14}H_6O_8N_2$ Ber. N 8,49 Gef. N 8,23

1-Nitro-2,3-dimethoxyanthrachinon

1. Durch Nitrieren von 5 g Hystazarindimethyläther mit 2 g Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure. Man verfährt wie beim 1-Nitrohystazarin angegeben. Der 1-Nitrohystazarindimethyläther bildet aus Eisessig und Toluol gelbe Prismen vom Schmp. 233°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot.

0,0351 g Subst.: 1,38 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{16}H_{11}O_6N$ Ber. N 4,46 Gef. N 4,49

2. Man methyliert 3 g 1-Nitrohystazarin mit 5,9 g p-Toluolsulfosäuremethylester in 60 g o-Dichlorbenzol unter Zusatz von 4,4 g Kaliumcarbonat beim Siedepunkt des Lösungmittels. Aus Toluol gelbe Nadeln, Schmp. 233°. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen, durch Nitrierung erhaltenen Präparat zeigt keine Depression.

1-Aminohystazarin

1 g 1-Nitrohystazarin wird in etwa 28 ccm Alkohol heiß gelöst, mit 1,7 g Natriumhyposulfit in 8 ccm Wasser versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Eisessig löst mit orangegelber Farbe. Glänzende orangerote Nadeln, die bei 316° noch nicht schmelzen.

0,0290 g Subst.: 1,39 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{14}H_9O_4N$ Ber. N 5,49 Gef. N 5,44

1,4-Diaminohystazarin(I)

7 g 1,4-Dinitrohystazarin werden in 35 ccm Alkohol heiß gelöst und 24,5 g Natriumhyposulfit in Wasser hinzugefügt.

Sofort scheidet sich das 1,4-Diaminohystazarin in feinen, dunkelvioletten Nadeln ab. Man saugt ab und krystallisiert aus verd. Alkohol (2 Teile Alkohol, 1 Teil Wasser) um. Ausbeute 4 g. Aus der intensiv rotvioletten Lösung krystallisieren metallisch glänzende, dunkelviolette Nadeln mit dunkelgrünem Oberflächenglanz. Schmilzt noch nicht bei 316°.

Löslich in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe, kaum löslich in Benzol, gut löslich in Eisessig. In verd. Alkali rotviolett, in konz. Schwefelsäure und Salzsäure gelb.

3,150 mg Subst.: 0,286 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,34

1-Aminohystazarindimethyläther

Durch Kochen von 2 g 1-Nitro-2,3-dimethoxy-anthrachinon mit einer Lösung von 6 g Natriumsulfid in 40 ccm Wasser. Ausbeute 1,8 g. Aus Eisessig wird das 1-Amino-2,3-dimethoxy-anthrachinon in schönen roten Nadeln erhalten. Schmp. 171,5°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter, in konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

0,1834 g Subst.: 0,3046 g AgJ. — 0,0362 g Subst.: 1,52 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber. CH_3O 21,9 N 4,94 Gef. CH_3O 21,92 N 4,82

Anthrachinon-1(N),2,3,4(N)-diphenyloxazol (II)

3,7 g 1,4-Diaminohystazarin werden mit 37 g Benzaldehyd versetzt und die rotviolette Lösung unter Zusatz von 1—2 Tropfen Piperidin langsam auf 150° erhitzt. Schon in der Hitze krystallisiert das Oxazol zum Teil in braunen Krystallen aus. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Alkohol, saugt ab und krystallisiert aus Chlorbenzol um. Hellbraune, derbe Krystalle, die bei 310° noch nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst braunrot. Gibt mit alkalischer Hyposulfitlösung eine rote Küpe.

3,300 mg Subst.: 0,176 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{28}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 6,3 Gef. N 6,2

1-Nitro-2-oxy-3-chlor-anthrachinon

2,3-Chlor-oxy-anthrachinon: Ein Gemisch von 37 g Phthalsäureanhydrid und 32 g o-Chlor-phenol wird in eine Schmelze

von 300 g Aluminiumchlorid und 60 g Kochsalz bei 130° (Außentemperatur) innerhalb $^1/_2$ Stunde eingerührt und 1 Stunde bei 145—150° verschmolzen. Die rote Schmelze wird zersetzt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Ausbeute 60 g. Aus Eisessig krystallisiert die 3-Chlor-4-oxy-benzophenon-2'-carbonsäure in gelblichen Krystallen vom Schmp. 219° [1].

$C_{14}H_9O_4Cl$ Ber. Cl 12,8 Gef. Cl 12,6

Für den Ringschluß der Ketosäure zum 2-Chlor-3-oxy-anthrachinon wird diese in der 15-fachen Menge konz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 150° erhitzt. Ausbeute 43 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Eisessig schmilzt das 2-Chlor-3-oxy-anthrachinon bei 266° [vgl. Mosuke Hayashi [2])].

$C_{14}H_7O_3Cl$ Ber. Cl 13,7 Gef. Cl 13,8

25,8 g 2-Oxy-3 chlor-anthrachinon werden in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung portionsweise 10,2 g Kaliumnitrat eingetragen. Es wird noch 3—4 Stunden gerührt und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Dann gießt man in Eiswasser und filtriert vom hellgelben Niederschlag ab. Ausbeute 31 g. Aus Eisessig oder Alkohol erhält man das 1-Nitro-2-oxy-3-chlor-anthrachinon in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 239°. Warme verd. Alkalien lösen mit gelbroter, konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0,0423 g Subst.: 1,63 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{14}H_6O_5NCl$ Ber. N 4,6 Gef. N 4,5

1-Amino-2-oxy-3-chloranthrachinon

1,8 g 1-Nitro-2-oxy-3-chloranthrachinon trägt man unter Umschütteln in eine Lösung von 5 g Zinnchlorür in 50 ccm Eisessig, 5 ccm konz. Salzsäure und 2,5 ccm Wasser ein. Man erhitzt noch 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das rote Aminoprodukt abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 231°. Ausbeute 1,3 g. In verd. Alkali rotviolett, in konz. Schwefelsäure gelbbraun. Wenig löslich in konz. Salzsäure.

---

[1]) A. Thiel u. F. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1312 (1922).

[2]) Mosuke Hayashi, J. chem. Soc., London **1930**, 1520. E.P. 345 204; C. **1931**, II, 1493.

0,0392 g Subst.: 1,70 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{14}H_8O_3NCl$ Ber. N 5,11 Gef. N 5,05

3-Chlor-anthrachinon-1(N),2-phenyloxazol

1 g 1-Amino-2-oxy-3-chloranthrachinon wird mit der 10-fachen Menge Benzoylchlorid gekocht bis Farbumschlag von Rot nach Gelb eintritt. Nach $^1/_2$ Stunde läßt man erkalten und krystallisiert die ausgeschiedenen, stark verfilzten gelben Nadeln aus Xylol um. Der Schmelzpunkt liegt über 310°. Ausbeute 0,95 g.

3,052 mg Subst.: 0,103 ccm N (25°, 753 mm).

$C_{21}H_{10}O_3NCl$ Ber. N 3,89 Gef. N 3,84

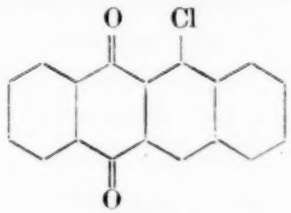
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Über lin. Benzanthrachinone

Von **Hans Waldmann** und **Georg Polak**

(Eingegangen am 13. Dezember 1937)

Pickles und Weizmann[1]) berichten in einer Arbeit über die Darstellung eines Chlor-benzanthrachinons ohne irgendwelche experimentelle Angaben zu machen. In einer folgenden Arbeit von Ochardson und Weizmann[2]) wird ein in roten Nadeln krystallisierendes Chlorbenzanthrachinon beschrieben, dem die gleiche Konstitution zukommen muß. Die beiden Forscher nehmen an, daß dieses rote Chlor-benzanthrachinon isomer sei mit der gelben Verbindung, die Pickles und Weizmann erhalten haben. Es ist aber nicht einzusehen, daß ein Chlor-benzanthrachinon der Konstitution I rotfarbig sein sollte.

I 

Es konnte gezeigt werden, daß man nach der Reaktionsfolge von Pickles und Weizmann und von Ochardson und Weizmann nicht isomere, sondern identische Verbindungen erhält, denen die Formel des 1-Chlor-2,3-benzanthrachinons (I) zukommt. Die 1-Oxy-2-naphthoyl-2′-benzosäure wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in die entsprechende Chlor-naphthoyl-benzosäure[3]) übergeführt und sodann zum

[1]) Proceed. of Chem. Soc. **20**, 220 (1904).

[2]) J. chem. Soc., London **89**, 115 (1906).

[3]) Die Darstellung des 1-Chlor-2,3-benzanthrachinons bildet den Gegenstand der Patentanmeldung I. 51180 IV c/12 o. Im D.R.P. 590579

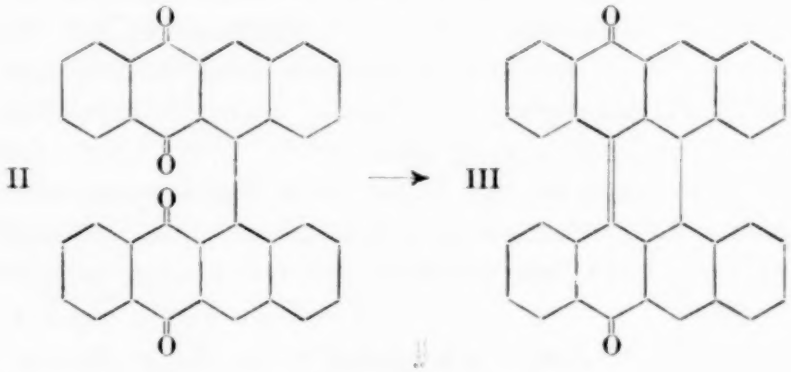
1-Chlor-2,3-benzanthrachinon ringgeschlossen. Die Kondensation wurde mit Phosphorpentoxyd in Nitrobenzol bewerkstelligt. Konz. Schwefelsäure ist zu vermeiden, da gleichzeitig Hydrolyse des Chloratoms erfolgt. Das mit konz. Schwefelsäure erhaltene Kondensationsprodukt löst sich daher zum Teil in alkoholischem Kali mit violettroter Farbe, während das 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon keine solche Lösungsfarbe zeigt. Bei Wiederholung der Versuche von Ochardson und Weizmann, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxy-naphthoyl-benzoesäure in benzolischer Lösung und Ringschluß des gebildeten Chlor-naphthoyl-benzoylchlorids durch Steigern der Reaktionstemperatur in einem Arbeitsgang, wurde ebenfalls 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon erhalten. Schließlich gelangte man zu diesem noch auf einem dritten Wege, nämlich durch direkten Ersatz der Hydroxylgruppe im 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid in nitrobenzolischer Lösung. Durch Umsetzung des 1-Chlor-2,3-benzanthrachinons mit Benzamid wurde das 1-Benzoylamino-2,3-benzanthrachinon erhalten. Es ist ein Analogon zum Algolgelb WG der Anthrachinonreihe und ebenfalls ein gelber Küpenfarbstoff. Zum gleichen Farbstoff mußte man durch Benzoylieren des 1-Amino-2,3-benzanthrachinons kommen. Dieses Amin glaubten Bentley und Mitarbeiter[1]) aus 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon und Ammoniak erhalten zu haben. Es zeigte den konstanten Schmp. 290–292°, gab aber bei einer Stickstoffbestimmung wenig mehr als die Hälfte des erforderlichen Wertes und löste sich in alkoholischem Kali mit violettroter Farbe. Vermutlich handelt es sich um ein Gemisch aus unverändertem 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon und 1-Amino-2,3-benzanthrachinon. Das wahre 1-Amino-2,3-benzanthrachinon wurde aus dem Chlorchinon über das Toluolsulfamidderivat dargestellt. Beim Behandeln mit p-Toluolsulfosäuremethylester wird der Sulfamidokörper am N methyliert und gibt beim Verseifen 1-Methylamino-2,3-benzanthrachinon. Wie schon erwähnt, gelangt man durch Benzoylieren des 1-Amino-2,3-benzanthrachinons zu einem Benzoylderivat, das identisch

(1934) ist die Chlornaphthoylbenzoesäure und das Chlorchinon kurz erwähnt. Diese Verbindungen wurden jedoch bereits in der Dissertation Hans Kempff, Prag 1932, näher beschrieben.

[1]) J. chem. Soc., London **91**, 415 (1907).

ist mit dem aus 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon und Benzamid bereiteten 1-Benzoylamino-2,3-benzanthrachinon. Beim Diazotieren der Aminoverbindung und Ersatz der Diazogruppe durch Brom gewinnt man leicht 1-Brom-2,3-benzanthrachinon. Beim Erhitzen von 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon mit p-Toluidin erfolgt in Abwesenheit von Kupfer glatter Austausch des Chloratoms unter Bildung von 1-p-Toluido-2,3-benzanthrachinon. Bei Gegenwart von metallischem Kupfer treten jedoch infolge gesteigerter Reaktionsfähigkeit des Chloratoms mehrere Umsetzungsprodukte auf. In der Hauptmenge entsteht auch hier das 1-Anilino-2,3-benzanthrachinon. Daneben wurde noch 2,3-Benzanthrachinon isoliert, das sich aus dem 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon durch Dehalogenierung gebildet hatte.

Höhermolekulare Verbindungen der lin. Benzanthrachinonreihe, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, gewinnt man leicht durch Kondensation zweier Moleküle 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon unter Herausnahme der Chloratome mittels Kupferpulver nach der Ullmannschen Methode. Das 2,3-2′,3′-Dibenz-1,1′-dianthrachinonyl (II) gibt beim Reduzieren mit Kupferpulver in konz. Schwefelsäure 2,3-2′,3′-Dibenz-helianthron oder 2,3-2′,3′-Dibenz-ms-benzo-dianthron (III). Durch Wasserstoffabspaltung mittels Aluminiumchlorids zwischen den bereits stark genäherten Kohlenstoffatomen gelangt man vermutlich zum ms-Anthra-2,3-2′,3′-dibenz-dianthron.



Beschreibung der Versuche

1-Chlor-2-naphthoyl-2′-benzosäure

29 g 1-Oxy-2-naphthoyl-2′-benzoesäure werden mit 43 g Phosphor-pentachlorid im Ölbad 5 Stunden auf 110—120° er-

hitzt. Die braunrote, flüssige Masse wird in eine Schale ausgegossen und nach dem Erstarren mit Wasser zersetzt. Ausbeute 29 g. Aus Toluol schwach gelbliche Krystalle, die bei 168—169° schmelzen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün.

0,3990 g Subst.: 0,1876 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_3Cl$ Ber. Cl 11,4 Gef. Cl 11,6

Der Methylester der Ketosäure, dargestellt in der üblichen Weise, bildet bräunlichgelbe Krystalle vom Schmp. 101°.

0,3317 g Subst.: 0,1454 g AgCl. — 0,2682 g Subst.: 0,1992 g AgJ.

$C_{19}H_{13}O_3Cl$ Ber. Cl 10,9 OCH_3 9,6 Gef. Cl 10,9 OCH_3 9,8

1-Chlor-2,3-benzanthrachinon (I)

1. 80 g Phosphorpentoxyd werden in eine Lösung von 36 g 1-Chlor-2-naphthoyl-2'-benzosäure in 800 g Nitrobenzol bei 180° eingetragen und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es wird heiß filtriert und beim Erkalten krystallisiert das bereits reine 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon in gelben Nadeln. Schmelzpunkt 258°. Nochmals aus Toluol umgelöst, liegt der Schmelzpunkt bei 261°. Ausbeute 30 g.

0,4460 g Subst.: 0,2199 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 12,1 Gef. Cl 12,2

Ringschluß mit konz. Schwefelsäure: 5 g Chlornaphthoylbenzosäure wurden in 80 g konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden im Ölbad auf 130—135° erhitzt. Die tief dunkelrote Lösung wird in Wasser gegossen, heiß filtriert und der Rückstand mit Sodalösung ausgekocht. Durch Umkrystallisieren aus Toluol orangefarbige Nadeln, Schmp. 269—270°. Löslich in alkoholischem Kali mit violettroter Farbe. Zum gleichen Ergebnis gelangt man durch Behandeln des Chlor-naphthacenchinons mit konz. Schwefelsäure unter den oben angeführten Bedingungen.

2. 40 g Oxy-naphthoylbenzoesäure in 200 g Benzol und 80 g Phosphorpentachlorid werden langsam zum Sieden erhitzt. Nach etwa 4 Stunden war die Salzsäureentwicklung beendet. Sodann wird das Benzol unter langsamer Steigerung der Temperatur des Ölbades abdestilliert. Bei 200—210° tritt lebhafte Reaktion ein. Nach Ablauf dieser ist fast alles Benzol

überdestilliert und die Umsetzung beendet. Aus Nitrobenzol und Xylol gelbe Nadeln vom Schmp. 258°. Keine Depression mit dem Chlor-naphthacenchinon nach 1.

3. 10 g 1-Oxy-2,3-benzanthrachinon und 15 g Phosphorpentachlorid werden gut verrieben und in 75 ccm Nitrobenzol im Ölbad auf 210—220° derart erhitzt, daß das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillieren kann. Nach 7 Stunden wird der Großteil des Nitrobenzols abdestilliert und nach dem Erkalten krystallisiert das 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon in braungelben Nadeln. Aus Toluol und Xylol gelbe Nadeln, die bei 258° schmelzen. Ausbeute 9 g. Mischschmelzpunkt mit dem Chlor-chinon nach I und II unverändert.

0,2453 g Subst.: 0,1190 g AgCl.

$C_{18}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 12,1 Gef. Cl 12,0

1-Benzoyl-amino-2,3-benzanthrachinon

4,5 g 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon werden mit 9 g Benzamid in 15 g Nitrobenzol unter Zusatz von 4 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,3 g Kupferchlorid im Ölbad 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit einigen Kubikzentimetern Alkohol verrieben, abgesaugt, nochmals mit etwas Alkohol und heißem Wasser gewaschen. Aus Xylol stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 298°. Färbt Baumwolle aus dunkelgrüner Küpe in gelben Tönen.

2,71 mg Subst.: 0,893 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{25}H_{15}O_3N$ Ber. N 3,7 Gef. N 3,7

1-Amino-2,3-benzanthrachinon

Das angebliche 1-Amino-2,3-benzanthrachinon[1]) vom Schmp. 290—292° gab bei einer Stickstoff-Bestimmung folgende Werte:

0,0649 g Subst.: 1,76 ccm N (25°, 744 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,1 Gef. N 2,8

Zur Herstellung der wahren Aminoverbindung wird das 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon zunächst mit p-Toluolsulfamid umgesetzt und das 1-p-Toluolsulfamido-2,3-benzanthrachinon

[1]) J. chem. Soc., London **91**, 415 (1907).

zur Aminoverbindung verseift. 12 g Chlor-naphthacenchinon, 8 g p-Toluolsulfamid, 6 g Kaliumcarbonat und 0,4 g Kupferacetat werden mit 100 ccm Nitrobenzol 4 Stunden im Ölbad auf 210° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Kondensationsprodukt aus, es wird abgesaugt und mit etwas Alkohol das Nitrobenzol völlig entfernt. Sodann wird mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 15 g. Leicht löslich in Eisessig, weniger gut löslich in Xylol. Aus diesem gelbe Prismen, die bei 231° schmelzen.

0,0653 g Subst.: 2,12 ccm N (25°, 737 mm).

$C_{25}H_{17}O_4NS$ Ber. N 3,3 Gef. N 3,5

Die Verseifung des vorstehenden Toluolsulfamid-Derivates gelingt leicht durch Lösen in der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure. Nach einigem Stehen wird in Wasser gegossen. Aus Nitrobenzol prächtige, dunkelbraunrote Nadeln. Schmp. 266°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, weniger gut in Eisessig, gut löslich in Xylol.

0,0764 g Subst.: 3,56 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,1 Gef. N 5,2

1-Methylamino-2,3-benzanthrachinon

Läßt man 1 g p-Toluolsulfosäure-methylester auf 1,5 g 1-p-Toluolsulfamido-2,3-benzanthrachinon in 15 g Dichlorbenzol unter Zusatz von 0,8 g Kaliumcarbonat 2 Stunden bei 170 bis 180° einwirken, so erhält man in einer Ausbeute von 1,4 g am N methyliertes 1-p-Toluolsulfamido-2,3-benzanthrachinon. Aus Eisessig gelbe Prismen, die bei 228,5° schmelzen.

0,0851 g Subst.: 2,36 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{26}H_{19}O_4NS$ Ber. N 3,17 Gef. N 3,21

Durch konz. Schwefelsäure wird die Sulfamido-Verbindung zu 1-Methylamino-2,3-benzanthrachinon verseift. Leicht löslich in Nitrobenzol und Eisessig. Aus diesem rote Nadeln vom Schmp. 209°.

2,851 mg Subst.: 0,128 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N$ Ber. N 4,9 Gef. N 5,1

1-Benzoyl-amino-2,3-benzanthrachinon

2,3 g 1-Amino-2,3-benzanthrachinon werden bei 170° in 25 ccm Trichlorbenzol gelöst. Unter Rühren läßt man 1,3 g Benzoylchlorid zutropfen. Nach 3 Stunden läßt man erkalten, saugt ab und wäscht mit Äther. Aus Xylol gelbe, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 298°. Mischschmelzpunkt mit dem Kondensationsprodukt aus 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon und Benzamid unverändert.

2,980 mg Subst.: 0,982 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{25}H_{15}O_3N$ Ber. N 3,7 Gef. N 3,8

1-Brom-2,3-benzanthrachinon

1,4 g 1-Amino-2,3-benzanthrachinon werden in 260 ccm siedendem Eisessig gelöst und 1 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Zur erkalteten dunkelroten Lösung fügt man allmählich 8 ccm Amylnitrit. Die ausgeschiedenen Krystalle gehen in Lösung und die Farbe schlägt nach Braun um. Die Diazoverbindung wird in eine Lösung von Cuprobromid in konz. Bromwasserstoffsäure eingetragen und langsam bis zum Sieden erhitzt. Aus Eisessig orangefarbige, verfilzte Nadeln, Schmp. 235,5°.

0,2135 g Subst.: 0,1186 g AgBr.

$C_{18}H_9O_2Br$ Ber. Br 23,72 Gef. Br 23,6

1-Anilino-2,3-benzanthrachinon[1])

3 g 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon werden mit 15 g Anilin und 2 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rühren 5 Stunden auf 170—180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit etwas Alkohol versetzt, abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig feine weinrote Nadeln, Schmp. 244°.

0,0770 g Subst.: 2,8 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{24}H_{15}O_2N$ Ber. N 4,0 Gef. N 4,1

Das 1-p-Toluido-2,3-benzanthrachinon wird in analoger Weise dargestellt und bildet aus Eisessig leuchtend rote Nadeln, die bei 216° schmelzen.

0,0748 g Subst.: 2,8 ccm N (26°, 740 mm).

$C_{25}H_{17}O_2N$ Ber. N 3,9 Gef. N 4,1

---

[1]) Ochardson u. Weizmann, a. a. O.

2,3,2′,3′-Dibenz-1,1′-dianthrachinonyl (II)

11,6 g 1-Chlor-2,3-benzanthrachinon und 5,2 g Kupferpulver werden in 40 ccm Nitrobenzol 5 Stunden lang auf 220—230° erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Es bildet kleine citronengelbe Krystalle. Sein Schmelzpunkt liegt über 350°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

5,120 mg Subst.: 16,107 mg CO_2, 1,656 mg H_2O.

$C_{36}H_{18}O_4$ Ber. C 85,99 H 3,50

2,3,2′,3′-Dibenz-helianthron (III)
(2,3,2′,3′-Dibenz-ms-benzo-dianthron)

1,2 g 2,3,2′,3′-Dibenz-1,1′-dianthrachinonyl werden in 16 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst und 1 g Kupferpulver nach und nach unter Rühren eingetragen. Erwärmung ist zu vermeiden. Nach 2 Stunden wird in Wasser gegossen und der Rückstand aus o-Dichlorbenzol umgelöst. Das Dibenzhelianthron scheidet sich in der Kälte aus und wird zur Analyse aus Chlorbenzol, in dem es sich in der Hitze mit geldgelber Farbe löst, umkrystallisiert. Das so gereinigte Produkt besteht aus orangefarbigen Nädelchen. Schmelzpunkt über 350°. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grün.

4,951 mg Subst.: 16,240 mg CO_2, 1,680 mg H_2O.

$C_{36}H_{18}O_2$ Ber. C 89,62 H 3,73 Gef. C 89,46 H 3,79

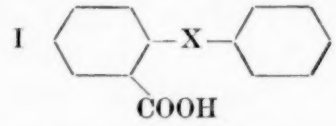
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität Prag

Über eine neue Methode, Diaryl-o-ketoncarbonsäuren ringzuschließen

Von **Hans Waldmann**

(Eingegangen am 6. Januar 1938)

Die verschiedenen Methoden zur Herbeiführung des Ringschlusses bei Carbonsäuren der allgemeinen Formel I dürfen



als bekannt vorausgesetzt werden. Vor kurzem hat R. Scholl[1]) die Essigsäureanhydrid–Jodwasserstoffmethode bekannt gegeben, die darin besteht, daß durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure bei gewissen Diaryl-methan-o-carbonsäuren Ringschluß bewirkt wird. Die gebildeten Anthranolverbindungen entstehen dabei in Form der O-Acetylderivate. Ebenfalls eine neue und allgemein anwendbare Methode wurde im D.R.P. 590579[2]) angegeben, nämlich Carbonsäuren der Konstitution I durch Erhitzen mit Benzoylchlorid oder bei Gegenwart eines indifferenten Mittels ringzuschließen. Beim Arbeiten nach dieser Methode wurde beobachtet, daß manche Carbonsäuren unverändert zurückerhalten wurden, oder daß die Ausbeuten oft gering waren und in keiner Weise die Angaben des Patentes erreichten. Setzte man aber dem Reaktionsgemisch einen oder mehrere Tropfen konz. Schwefelsäure zu, trat Ringschluß ein und man erhielt durchweg sehr

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1398 (1932); Scholl, Hornuff u. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 707 (1936).

[2]) C. **1934**, II, 3846.

gute Ausbeuten. Demnach muß das Benzoylchlorid, mit dem im D.R.P. 590579 gearbeitet wurde, vermutlich ein säurehaltiges, technisches Produkt gewesen sein. Die reinsten Carbonsäuren geben beim Kochen mit Benzoylchlorid, sofern überhaupt Ringschluß erfolgt, geringere Ausbeuten als die weniger reinen Produkte (z. B. Rohprodukte).

Bei dieser Gelegenheit wurde im Phthalsäureanhydrid ein oft ausgezeichnetes Mittel zur Herbeiführung von Kondensationen allgemein gefunden, die unter Wasserabspaltung verlaufen, wenn man zur heißen Lösung der Substanzen im Phthalsäureanhydrid einen oder mehrere Tropfen konz. Schwefelsäure zusetzt. Damit wurde im besonderen bei Diaryl-o-ketoncarbonsäure der Formel I glatter Ringschluß erzielt. Während z. B. bei der α-Naphthoyl-o-benzoesäure mit Benzoylchlorid allein, ohne Zusatz von Schwefelsäure, sehr gute Ausbeuten an ang-Naphthanthrachinon erzielt wurden, ist dies beim Arbeiten mit Phthalsäureanhydrid allein niemals der Fall. In keinem der geprüften Fälle erfolgte beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid ohne Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure Ringschluß. Auch Carbonsäuren, die bisher jedem Versuch, sie direkt ringzuschließen, widerstanden, konnten nach dieser Methode ringgeschlossen werden, z. B. die 2-Benzoyl-fluoren-2′-carbonsäure oder die 2-Benzoyl-fluorenon-2′-carbonsäure. Benzoylchlorid mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure bewirkte bei beiden Carbonsäuren keine Chinonbildung.

Beschreibung der Versuche

Anthrachinon

1. Nach Beispiel 1 des D.R.P. 590579 wurden 2 g Benzoyl-o-benzoesäure mit 2,4 g Benzoylchlorid (Merck) in 4,5 g Trichlorbenzol 1 Stunde rückfließend gekocht. Nach dem Patent beträgt die Ausbeute über 90%. Es wurde jedoch überhaupt kein Anthrachinon gebildet. Das gleiche Resultat erzielte man bei Abwesenheit von Trichlorbenzol. Erst auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure entstand Anthrachinon in etwa 90%-iger Ausbeute.

2. 2 g Benzoyl-o-benzoesäure wurden mit 6 g Phthalsäureanhydrid 1 Stunde gekocht. Es wurde kein Anthrachinon ge-

bildet. Setzte man aber einen Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu und kochte 1 Stunde, so wurden 1,7 g Anthrachinon erhalten.

1,2-Benz-anthrachinon

Kochte man 2,5 g α-Naphthoyl-o-benzoesäure mit 3 g Benzoylchlorid $^1/_2$ Stunde, so wurden auch ohne Zusatz konz. Schwefelsäure 2,2 g Naphthanthrachinon gebildet. Das gleiche Resultat erzielte man mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure.

1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon

3 g 1-Chlor-2-naphthoyl-2′-benzoesäure wurden nach Beispiel 3 des angegebenen Patentes mit 6 g Benzoylchlorid gekocht. Ausbeute 0,04 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon. Nach Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure erhielt man 2,14 g.

Wurden 3 g 1-Chlor-2-naphthoyl-2′-benzoesäure mit 9 g Phthalsäureanhydrid 1 Stunde gekocht, gewann man ohne Zusatz von Schwefelsäure kein Chlor-chinon, bei Zusatz von Schwefelsäure resultierten 2,57 g 1-Chlor-2,3-benz-anthrachinon.

2,3-Benz-anthrachinon

0,5 g 2-Benzoyl-3-naphthoesäure[3]) (Rohprodukt, Schmelzpunkt 201—202°) gaben mit 1 g Benzoylchlorid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 0,4 g Benz-anthrachinon. Ohne Schwefelsäure erhielt man 0,2 g Benz-anthrachinon.

Beim Kochen mit 1,5 g Phthalsäureanhydrid wurde kein Chinon gebildet, jedoch resultierten auf Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure 0,42 g Chinon.

0,5 g reine 2-Benzoyl-3-naphthoesäure vom Schmp. 209,5° gaben beim Kochen mit 1 g Benzoylchlorid 0,12 g Chinon, während man mit der Säure vom Schmelzp. 201—202° 0,2 g erhielt (vgl. oben).

---

[3]) Waldmann u. Mathiowetz, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1713 (1931).

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Upsala

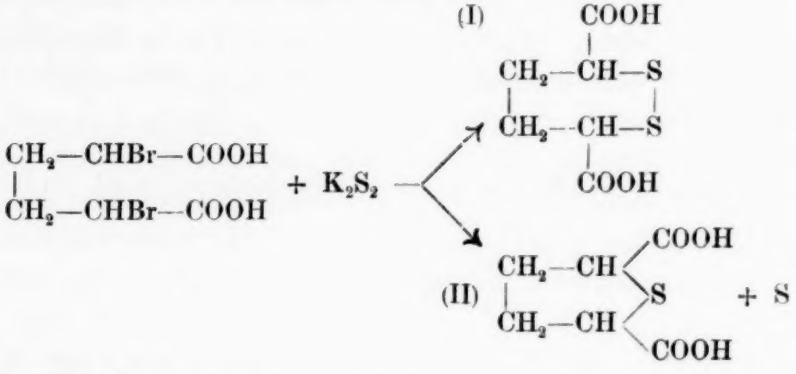
Die stereoisomeren Formen der Tetrahydrothiophen-α, α'-dicarbonsäure

Von **Arne Fredga**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Dezember 1937)

In früheren Arbeiten ist gezeigt worden[1]), daß die beiden inaktiven Formen der Tetrahydroselenophen-α, α'-dicarbonsäure durch Umsatz der entsprechenden stereoisomeren Dibrom-adipinsäuren mit K_2Se oder K_2Se_2 erhalten werden können; im letzteren Falle wird die Hälfte des Selens in freier Form abgeschieden. Die Bildung eines cyclischen Diselenids konnte dabei nicht beobachtet werden. Im Laufe von vergleichenden Arbeiten über organische Schwefel- und Selenverbindungen habe ich nun entsprechende Versuche mit K_2S und K_2S_2 ausgeführt. Hier verläuft die Reaktion im letzteren Falle nicht eindeutig; es ergab sich ein Gemisch von Mono- und Disulfidsäure und gleichzeitig Abscheidung von elementärem Schwefel:



[1]) Fredga, J. prakt. Chem. [2] **127**, 103 (1930); **130**, 180 (1931).

Bei Versuchen mit der racem-Form der Dibrom-adipinsäure konnte die racem(trans)-Form von I zufolge ihrer geringen Löslichkeit leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden; beim Arbeiten mit den meso-Formen schien jedoch eine Trennung von I und II aussichtslos. Ich schlug daher zur Darstellung der cyclischen Disulfidsäuren einen anderen Weg ein, der später in einem anderen Zusammenhang beschrieben werden wird.

Beim Umsatz der stereoisomeren Dibrom-adipinsäuren mit K_2S wurden hingegen die entsprechenden Formen der Verbindung II glatt und in guter Ausbeute erhalten. Es konnten dabei keine Anzeichen dafür beobachtet werden, daß der Umsatz nicht sterisch einheitlich erfolgte. Sowohl das Aussehen der trans(racem)-Form wie das der cis(meso)-Form ist dem der entsprechenden Selenverbindungen sehr ähnlich, nur besitzen die Schwefelverbindungen niedrigere Schmelzpunkte und sind beträchtlich leichter löslich. In der folgenden Übersicht sind einige Eigenschaften der Säuren zusammengestellt (die Löslichkeit in Mol je Liter).

	Schwefelverbindung		Selenverbindung	
	meso	racem	meso	racem
Schmelzpunkt	145°	166°	173°	195°
Prim. Dissoziationskonstante	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$
Löslichkeit in Wasser bei 25°	0,654	0,464	0,285	0,090

Auch die optisch aktiven Formen der Schwefel- und Selenverbindung sind ihrem Aussehen nach einander sehr ähnlich; hier liegt aber der Schmelzpunkt der Schwefelverbindung (180°) höher als der der Selenverbindung (173°). Die Schmelzpunktkurve des Systems (+)-Form, (−)-Form hat also bei den beiden Verbindungen ziemlich verschiedenes Aussehen (Abb. 1 und 2). Es war daher in diesem Falle besonders interessant, zu untersuchen, ob die Selen- und Schwefelverbindungen entgegengesetzter Konfiguration miteinander eine Molekülverbindung vom Racemattypus bilden könnten. Bei der Aufnahme der Schmelzpunktkurve (Abb. 3) ergab sich, daß tatsächlich ein derartiges sog. aktives Racemat[1]) vorliegt. Die Form dieser Kurve kann als typisches Zwischending zwischen den Kurventypen

[1]) Delépine, Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 656 (1921).

der Schwefel- und der Selenverbindung aufgefaßt werden. Diesbezüglich unterscheidet sich also das vorliegende System von dem von **Lettré** und **Mitarbeitern**[1]) untersuchten System (+)-Mandelsäure, (—)-Hexahydro-mandelsäure, bei dem das aktive Racemat höheren Schmelzpunkt besitzt als die beiden wirklichen Racemate.

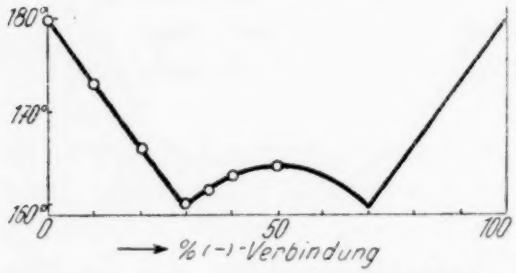


Abb. 1. (+)- u. (—)-Schwefelverbindung

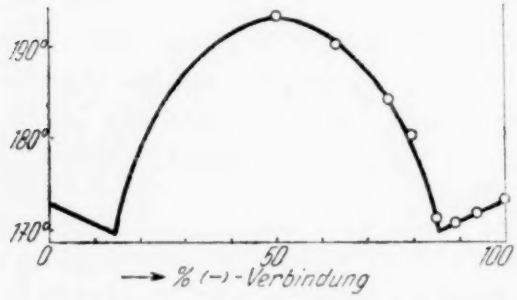


Abb. 2. (+)- u. (—)-Selenverbindung

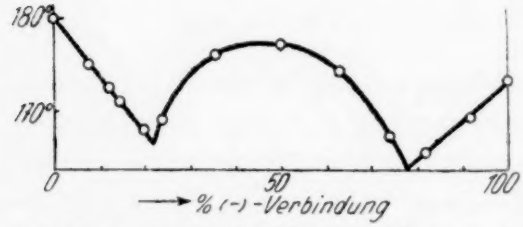


Abb. 3. (+)-Schwefelverbindung und (—)-Selenverbindung

Die Bildung derartiger Molekülverbindungen aus aktiver Selenverbindung und der analogen Schwefelverbindung entgegengesetzter Konfiguration ist von mir nachgewiesen worden bei Selendi-lactylsäure[2]), Diselendi-lactylsäure[3]), Cyclotetra-methylen-diseleniddicarbonsäure[4]) und Selencystin sowie dessen Hydrochlorid und Hydrobromid[5]). Andererseits bin ich bisher noch auf keinen entsprechenden Fall gestoßen, bei dem ein derartiges aktives Racemat denkbar war, aber ausgeblieben wäre. Das Bestreben zur Bildung derartiger Molekülverbindungen muß daher als eine ziemlich allgemeine Eigenschaft optisch aktiver organischer Verbindungen des Schwefels und Selens aufgefaßt werden und

[1]) **Lettré, Barnbeck u. Staunau**, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1594 (1936).

[2]) **Fredga**, Arkiv f. Kem., Min. u. Geol. **11**, B, No. 43 (1934).

[3]) **Fredga**, Arkiv f. Kem., Min. u. Geol. **12**, B, No. 22 (1936).

[4]) **Fredga**, unveröffentlichte Versuche.

[5]) **Fredga**, Svensk kem. Tidskr. **49**, 124, 139 (1937).

kann als ein weiterer Ausdruck der Fähigkeit dieser Elemente, sich gegenseitig isomorph zu vertreten, betrachtet werden.

Schon vor vielen Jahren hat Ernst[1]) durch Hydrierung von Thiophen-α,α'-dicarbonsäure ein bei 162° schmelzendes Tetrahydroderivat erhalten. Sein Präparat muß somit wesentlich die racem-Form enthalten haben; da er es aber als schwach gelblich beschreibt, kann es kaum ganz rein gewesen sein.

Versuche

racem(trans)-Tetrahydrothiophen-α,α'-dicarbonsäure

30,4 g (0,1 Mol) racem-Dibrom-adipinsäure[2]) wurden in 200 ccm eisgekühltem Wasser gelöst, das eine äquivalente Menge NaOH enthielt. Unmittelbar danach wurde krystallisiertes Na_2S in geringem Überschuß zugesetzt. Am nächsten Tage wurde mit Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt. Da das Verteilungsverhältnis ziemlich ungünstig liegt, wurden insgesamt 400 ccm Äther in 11 Portionen angewandt. Die Säure wurde teils aus Essigester + Benzol, teils aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 15,9 g, d. h. 90% der theoretischen; nach dem Umkrystallisieren ergaben sich an gereinigtem Produkt 9,3 g. Löslich in Wasser und sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich oder unlöslich in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Kohlenwasserstoffen. Farblose rhomboederähnliche Krystalle. Schmp. 165—166°.

0,1655 g Subst.: 16,40 ccm 0,1146 n-NaOH. — 0,1805 g Subst.: 0,2410 g $BaSO_4$. — 0,1497, 0,2498 g Subst. in 15,40 g Aceton: $\Delta = 0{,}092°$, 0,151°.

$C_6H_8O_4S$ (176,12)	Ber.	Äquiv.-Gew. 88,06	S 18,20	Mol.-Gew. 176		
	Gef.	„ 88,1	„ 18,34	„ 181, 184		

3,043 ccm bei 25,00° gesättigte wäßrige Lösung: 24,64 ccm 0,1146 n-NaOH.

Löslichkeit bei 25°: 0,464 Mol je Liter = 81,7 g je Liter.

Die primäre Dissoziationskonstante wurde konduktometrisch in gewöhnlicher Weise bestimmt.

---

[1]) Ernst, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 3275 (1886).

[2]) Holmberg u. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1601 (1925).

$\mu_\infty = 370$ (geschätzt nach Ostwald-Luther)

v	μ	$100\,\alpha$	k_1
20	17,56	9,49	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
40	12,23	13,22	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
80	8,407	18,18	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
160	5,776	24,98	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
320	3,884	33,59	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
640	2,584	44,70	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$

$k_1 = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$

Spaltung der racem-Form in optische Antipoden

Wie bei den analogen Selenverbindungen erhält man die (−)-Form leicht über das primäre Brucinsalz und die (+)-Form über das primäre Chininsalz. Beide Salze gleichen in ihrem Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen den entsprechenden selenhaltigen Salzen; es dürfte daher schon die Spaltungsmethode als solche eine gute Stütze für die Annahme darstellen, daß Schwefel- und Selenverbindung mit gleichem Drehungssinn auch gleiche Konfiguration besitzen. Die Bildung des aktiven Racemats aus (+)-Schwefel- und (−)-Selenverbindung dürfte als entscheidender Beweis dafür zu betrachten sein.

17,7 g (0,1 Mol) racem-Säure und 46,6 g krystallwasserhaltiges Brucin wurden in 350 ccm heißem Wasser gelöst. Das beim Erkalten erhaltene Salz wurde aus dem etwa 8-fachen Gewicht Wasser auf konstante Drehung umkrystallisiert; da die Drehung der Säure bedeutend größer ist als die von Brucin, läßt sich der Gang der Spaltung durch Drehungsmessungen an salzsauren Lösungen des Salzes verfolgen. Das Salz bildet kompakte, kurzprismatische, ziemlich flächenreiche Krystalle ohne Krystallwasser.

Krystallisation	1	2	3	4	5	6	7
Ausbeute in g	43,3	25,1	19,0	16,8	14,5	13,1	11,0
$[\alpha]_D^{25}$ . . .	—	−73,6°	−85,7°	−89,3°	−91,2°	−91,4°	−91,4

Die Mutterlaugen von den beiden ersten Krystallisationen wurden bei Raumtemperatur zur Trockne eingedampft und aus dem Rückstand einige größere Krystalle der für das Salz der (−)-Form charakteristischen Gestalt ausgesucht. Aus dem Rest, der aus blättrigen oder tafelförmigen Krystallen bestand, wurden 7,5 g etwa 95%-ige (+)-Säure erhalten. Diese wurden

in das primäre Chininsalz übergeführt und zweimal umkrystallisiert. Die Drehung der im Salz enthaltenen Säure änderte sich bei der zweiten Umkrystallisation nicht mehr; die Ausbeute an Salz betrug 15,8 g.

Die aktiven Säuren wurden mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgeschüttelt und aus wenig Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert.

(−)-Tetrahydrothiophen-α,α'-dicarbonsäure

Aus 11,0 g Brucinsalz wurden 3,4 g Säure (nach dem Umkrystallisieren 2,5 g) erhalten. Sie bildet zentimeterlange Spieße oder stengelige Prismen und scheint etwas schwerer löslich zu sein als die racem-Form. Schmp. 179—180°.

0,1404 g Subst.: 13,71 ccm 0,1161 n-NaOH.

$C_6H_8O_4S$ (176,12) Ber. Äquiv.-Gew. 88,06 Gef. Äquiv.-Gew. 88,2

0,1091 g Säure (einmal umkrystallisiert) gelöst in 0,4 n-HCl zu 10,00 ccm: $2\alpha = -4{,}915$. $[\alpha]_D^{25} = -225{,}3°$; $[M]_D^{25} = -397°$.

Die Drehung konnte durch fortgesetztes Umkrystallisieren der freien Säure nicht mehr gesteigert werden.

Das primäre Brucinsalz wurde unmittelbar im Gange der Spaltung erhalten.

0,2120 g Subst.: 0,0865 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{26}O_4N_2$, $C_6H_8O_4S$ (570,3) Ber. S 5,62 Gef. S 5,60

(+)-Tetrahydrothiophen-α,α'-dicarbonsäure

Aus 15,8 g primärem Chininsalz wurden 5,1 g (nach zwei Umkrystallisationen 3,7 g) Säure erhalten. Im Aussehen stimmt sie vollständig mit der optischen Antipode überein. Schmelzpunkt 179—180°.

0,1390 g Subst.: 13,57 ccm 0,1161 n-NaOH.

$C_6H_8O_4S$ (176,12) Ber. Äquiv.-Gew. 88,06 Gef. Äquiv.-Gew. 88,2

Die Drehung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Genau gewogene Mengen Substanz wurden zu 10,00 ccm gelöst und die Drehung im 2 dm-Rohr bei der Wellenlänge des Natriumlichts und bei der der grünen Quecksilberlinie bestimmt.

0,1326 g in 0,4 n-Salzsäure: $2\alpha = +5{,}99°$; $+7{,}11°$. — 0,1183 g in halb neutralisierter wäßriger Lösung: $2\alpha = +5{,}35°$; $+6{,}38°$. — 0,1121 g

in vollständig neutralisierter wäßriger Lösung: $2\alpha = +5{,}105^0$; $+6{,}11^0$. — 0,1112 g in Eisessig: $2\alpha = +6{,}50^0$; $+7{,}72^0$. — 0,1126 g in Essigester: $2\alpha = +5{,}37^0$; $+6{,}38^0$. — 0,1242 g in absolutem Alkohol: $2\alpha = +6{,}42^0$; $+7{,}62^0$.

	5893 Å.-E.		5461 Å.-E.	
	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$
0,4 n-Salzsäure	$+225{,}9^0$	$+398^0$	$+268{,}1^0$	$+472^0$
halb neutralisierte wäßrige Lösung	$+226{,}1$	$+398$	$+269{,}7$	$+475$
vollständig neutralis. „ „	$+227{,}7$	$+401$	$+272{,}5$	$+480$
Eisessig	$+292{,}3$	$+515$	$+347{,}1$	$+611$
Essigester	$+238{,}5$	$+420$	$+283{,}3$	$+499$
Alkohol (absolut)	$+258{,}5$	$+455$	$+306{,}8$	$+540$

Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Drehung in wäßriger Lösung durch den Ionisationszustand nur so wenig beeinflußt wird.

Das primäre Chininsalz der (+)-Säure bildet weiße, asbestähnliche Nadeln. Es wurde nicht analysiert.

Schmelzpunktkurven

Die Kurven wurden nach Rheinboldts Methode[1]) aufgenommen. Da man bei den in Betracht kommenden Temperaturen sterische Umlagerungen in den Schmelzen zu befürchten hat, wurde möglichst rasch gearbeitet. Immerhin zeigte sich, daß die durch Zusammenschmelzen erhaltenen Racemate 1—2° niedriger schmolzen als die aus wäßriger Lösung krystallisierten. Doch dürften die Versuchsresultate den tatsächlichen Verlauf der Kurven richtig wiedergeben. Es wurden keine Taupunktskurven aufgenommen. Da die Diagramme für Gemische zweier wirklicher Antipoden symmetrisch sein müssen, wurden in den betreffenden Fällen nur die Hälfte der Kurven aufgenommen. Die Mengenverhältnisse werden in Molprozenten angegeben (s. S. 131 oben).

meso(cis)-Tetrahydrothiophen-α,α'-dicarbonsäure

Da die Säure leichter löslich ist als die racem-Form und es daher wünschenswert war, eine Verunreinigung durch die letztere zu vermeiden, wurde sie aus sorgfältig gereinigter meso-Dibrom-adipinsäure dargestellt. Die Synthese erfolgte

[1]) Rheinboldt u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **111**, 242 (1925); **112**, 187; **113**, 199, 348 (1926).

(+)-Schwefelverb. u. (−)-Schwefelverb.		(+)-Selenverb. u. (−)-Selenverb.		(+)-Schwefelverb. u. (−)-Selenverb.	
(−)-Verb.	Schmp.	(−)-Verb.	Schmp.	(−)-Verb.	Schmp.
0,0 %	180°	50,0 %	193°	0,0 %	180°
10,0	173	63,1	190	7,6	175
20,5	166	74,7	184	12,0	172,5
29,9	160	79,5	180	14,4	171
35,0	161,5	85,0	171	19,9	168
40,3	163	89,1	170,5	23,9	169
50,0	164	94,0	171,5	35,5	176
		100,0	173	50,5	177
				63,0	174
				73,9	167
				81,6	165
				91,5	169
				100,0	173

analog wie bei der racem-Form; die Ausbeute war etwa dieselbe, die Verluste bei der Umkrystallisation aber etwas größer. Dünne, sechsseitige oder unregelmäßige Tafeln oder Schuppen. Schmp. 144—145°.

0,1652 g Subst.: 16,34 ccm 0,1146 n-NaOH. — 0,2162 g Subst.: 0,2877 g $BaSO_4$. — 0,1381, 0,2118 g Subst. in 15,10 g Aceton: $\Delta = 0{,}089°$; 0,139°.

$C_6H_8O_4S$ (176,12) Ber. Aquiv.-Gew. 88,06 S 18,20 Mol.-Gew. 176
Gef. „ 88,2 „ 18,28 „ 176, 173

2,017 ccm bei 25,00° gesättigte wäßrige Lösung: 23,02 ccm 0,1146 n-NaOH.

Löslichkeit bei 25°: 0,654 Mol je Liter = 115,2 g je Liter.

Die primäre Dissoziationskonstante wurde ebenso wie bei der racem-Form bestimmt.

$\mu_\infty = 370$ (geschätzt nach Ostwald-Luther)

v	μ	$100\,\alpha$	k_1
20	16,89	9,13	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
40	11,74	12,69	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
80	8,159	17,64	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$
160	5,518	23,86	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$
320	3,671	31,75	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
640	2,424	41,92	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$

$k_1 = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$

Versuche mit Dibrom-adipinsäure und K_2S_2

racem-Dibrom-adipinsäure. 10,6 g Säure wurden unter Eiskühlung rasch neutralisiert und vorsichtig mit einer Lösung von K_2S_2 in geringem Überschuß versetzt; das Volumen der Lösung betrug 300 ccm. Nach kurzer Zeit begann die Ab-

scheidung von Schwefel. Am nächsten Tage wurde vom Schwefel filtriert und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wobei eine schwer lösliche Verbindung ausfiel, die aus mit etwa $^1/_3$ Aceton versetztem Wasser umkrystallisiert wurde. Dabei wurden 3,0 g kleine, farblose Prismen erhalten, die unter Zersetzung bei etwa 270° schmelzen. Aus der Analyse ergibt sich, daß die Verbindung Cyclo-tetramethylen-disulfid-dicarbonsäure (I) darstellt.

0,2102 g Subst.: 17,63 ccm 0,1146 n-NaOH. — 0,1422 g Subst.: 0,3195 g $BaSO_4$.

$C_6H_8O_4S_2$ (208,18)	Ber. Äquiv.-Gew.	104,09	S 30,80
	Gef. „	104,0	„ 30,86

Durch wiederholtes Ausschütteln des angesäuerten Reaktionsgemisches mit Äther wurden einige Gramm racem-Tetrahydrothiophen-dicarbonsäure erhalten, die sich jedoch nicht vollständig von der schwer löslichen Disulfidsäure befreien ließ. Die beiden Verbindungen sind also in größenordnungsgemäß etwa gleichen Mengen gebildet worden.

meso-Dibrom-adipinsäure. Beim Umsatz mit K_2S_2 wie oben bei der racem-Form beschrieben, schied sich Schwefel ab; beim Ansäuern fiel jedoch keine schwer lösliche Disulfidsäure aus. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde eine klebrige Krystallmasse mit beträchtlichem Schmelzpunktintervall erhalten. Ich habe keine einfache Methode zur Trennung der beiden Säuren im Gemische finden können.

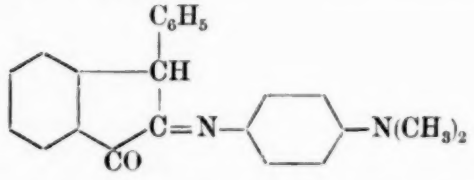
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Aminoxyde der Isochinolin- und Isoindolreihe

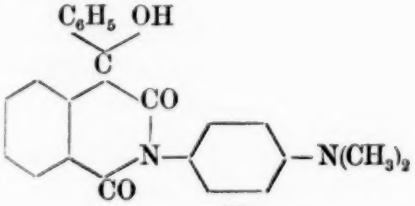
Von **P. Pfeiffer** und **E. Milz**[1])

(Eingegangen am 27. Dezember 1937)

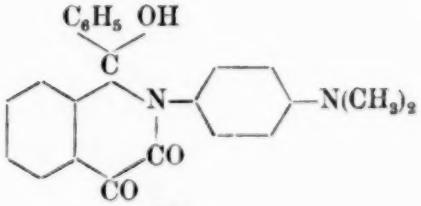
P. Pfeiffer u. H. de Waal[2]) haben vor kurzem mitgeteilt, daß 3-Phenylindanon(1) mit p-Nitrosodimethylanilin den tieffarbigen Anilkörper I gibt, der — namentlich in Lösung —

I 

durch den Luftsauerstoff autoxydiert wird und unter Aufnahme von 2 Sauerstoffatomen in das Isochinolinderivat $C_{23}H_{20}O_3N_2$ übergeht, dem P. Pfeiffer und H. de Waal die Formel IIa gegeben haben, während A. Schönberg und R. Michaelis[3]) ihm in einer späteren Mitteilung die abgeänderte Formel IIb zuerteilen.



IIa



IIb

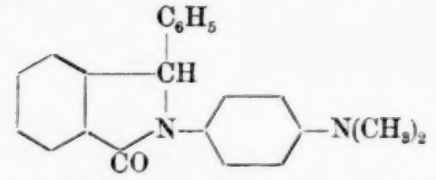
Der Isochinolinkörper ist orangefarben und schmilzt bei 214,5°. Wird er mit Alkali behandelt, so findet CO_2-Abspaltung statt, und es bildet sich ein Isoindolderivat $C_{22}H_{20}ON_2$,

[1]) Die Vorarbeiten zu dieser Untersuchung rühren von H. de Waal her.

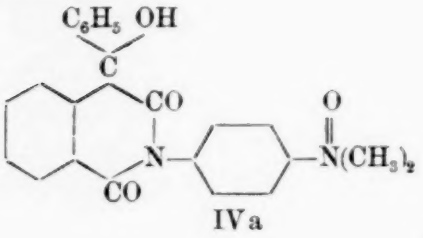
[2]) Liebigs Ann. Chem. **520**, 185 (1935).

[3]) J. chem. Soc., London **1937**, 109.

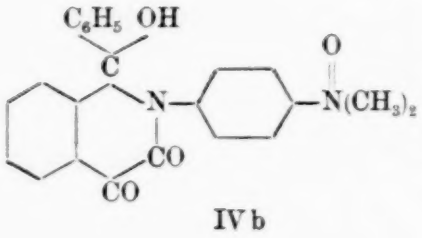
dem die Formel III zukommt. Für diesen Isoindolkörper geben wir im experimentellen Teil eine neue Darstellungsweise an.

III 

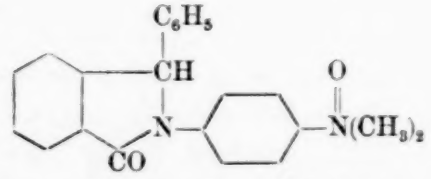
Der Isochinolinkörper $C_{23}H_{20}O_3N_2$ und der Isoindolkörper $C_{22}H_{20}ON_2$ zeigen nun ein recht interessantes Verhalten beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Sie nehmen Sauerstoff auf und gehen in die Verbindungen $C_{23}H_{20}O_4N_2$ und $C_{22}H_{20}O_2N_2$ über, denen, wie wir zeigen werden, die Formeln IV und V zukommen:



IV a



IV b



V

Danach liegen Aminoxyde vor, deren Bildung an die Umwandlung von Dimethylanilin mit Essigsäureanhydrid an der Luft in Dimethylanilinoxyd[1]) erinnert.

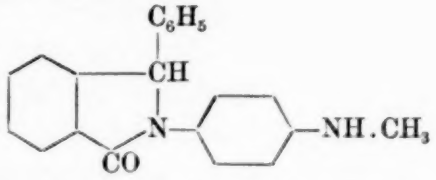
Insgesamt nimmt also der Anilkörper der Indanonreihe I bei der Autoxydation 3 Sauerstoffatome auf, wobei schließlich das Aminoxyd einer Isochinolinverbindung entsteht.

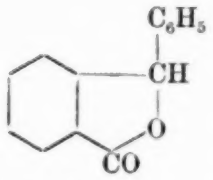
Am einfachsten ist die Konstitutionsaufklärung des Aminoxyds der Isoindolreihe, das in farblosen Nädelchen vom Schmp. 198° krystallisiert.

Gemäß dem negativen Ausfall einer Zerewitinoff-Bestimmung besitzt die Verbindung keinen Hydroxylwasserstoff. Der aufgenommene Sauerstoff kann also nicht in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden sein. Daß er auch nicht unter Ringerweiterung in den Ring eingetreten ist, sondern als Amin-

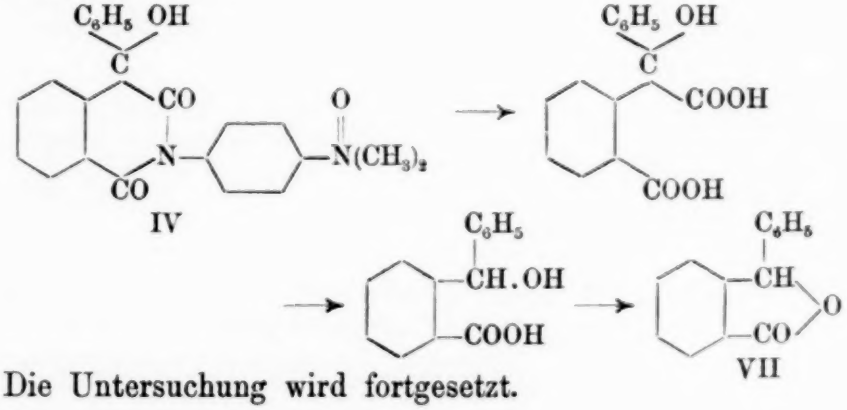
[1]) J. Walter, C. 1911, I, 879.

oxydsauerstoff vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten der Verbindung gegen Schwefelsäure. Wird sie mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser erwärmt, so wird CH_2O abgespalten, und es entsteht der Monomethylaminokörper VI, der bei 178° schmilzt. Er läßt sich als sekundäres Amin leicht mit Essigsäureanhydrid in ein Monacetylderivat (Schmp. 201° bis 202°) überführen.

VI 

VII 

Daß die Isochinolinverbindung IV ebenfalls ein Aminoxyd ist, ergibt sich schon daraus, daß sie beim vorsichtigen Behandeln mit Schwefelsäure unter CO_2-Abspaltung zum Aminoxyd der Isoindolreihe abgebaut werden kann. Die Tatsache, daß die Verbindung IV beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure in das Phenylphthalid VII übergeht, ist ebenfalls nur dann zu verstehen, wenn man annimmt, daß der beim Erwärmen der orangefarbenen Isochinolinverbindung II mit Essigsäureanhydrid aufgenommene Sauerstoff in den stickstoffhaltigen Rest eingetreten ist:



IV

VII

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Versuchsteil

1. Aminoxyd der Isochinolinreihe, $C_{23}H_{20}O_4N_2$ (Formel IV)

Man geht von 3-Phenylindanon (1) aus, führt es in das tieffarbige 3-Phenylindandion-2-dimethylaminoanil, $C_{23}H_{20}ON_2$ [1])

[1]) P. Pfeiffer u. H. de Waal, Liebigs Ann. Chem. **520**, 185 (1935).

(Formel I) über und läßt auf dieses Luftsauerstoff einwirken; es entsteht so das orangefarbene Autoxydationsprodukt der Isochinolinreihe $C_{23}H_{20}O_3N_2$ (Formel II), dessen Schmelzpunkt bei 214,5° liegt.

Zur Überführung in das Aminoxyd $C_{23}H_{20}O_4N_2$ erwärmt man 0,2 g des Isochinolinkörpers (II) in einem Kölbchen mit Steigrohr 3—4 Stunden lang mit 4 ccm Essigsäureanhydrid auf siedendem Wasserbad. Dann saugt man das Essigsäureanhydrid bei vermindertem Druck ab und krystallisiert den Rückstand mehrfach aus 40%-igem Alkohol mit Tierkohle um. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 201°, die sich in konz. Schwefelsäure tief gelb lösen, in verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und wäßrigem Ammoniak aber unlöslich sind. Sie lösen sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig. Ausbeute etwa 80% d. Th.

Trägt man eine geringe Menge der Substanz in kalte, konz. Schwefelsäure ein, die auf 10 ccm etwa 10—15 mg Diphenylamin enthält, so geht die Lösungsfarbe in wenigen Minuten von Gelb über Grün in Blau über.

Wird eine warme Lösung von 50 mg der Substanz in Eisessig mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und 6 Stunden am Steigrohr erwärmt, so fallen auf Zusatz von Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 116° aus, in denen das Phenylphthalid $C_{14}H_{10}O_2$ vorliegt.

4,382, 5,266 mg Subst.: 11,425, 13,745 mg CO_2, 2,020, 2,430 mg H_2O. — 3,514, 2,935 mg Subst.: 0,215 (24°, 759 mm), 0,183 (20,5°, 747 mm) ccm N.

$C_{23}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 71,10	H 5,19	N 7,21
	Gef. „ 71,18, 71,11	„ 5,16, 5,13	„ 7,09, 7,03

2. 3-Phenyl-2-dimethylaminophenyl-isoindolinon, $C_{22}H_{20}ON_2$ (Formel III)

Diese Verbindung läßt sich auf drei verschiedenen Wegen darstellen:

a) Durch Spaltung des orangefarbenen Autoxydationsproduktes $C_{23}H_{20}O_3N_2$ (II) mit Alkali[1]).

b) durch Kondensation von Phenylphthalid mit Dimethyl-p-phenylendiamin[1]),

[1]) P. Pfeiffer u. H. de Waal, a. a. O.

c) durch Kondensation von Benzophenon-o-carbonsäure mit Dimethyl-p-phenylendiamin[1]). Das letztere Verfahren sei hier beschrieben.

Man erhitzt eine Mischung von 1 g Benzophenon-o-carbonsäure[2]) und 0,65 g n-Dimethyl-p-phenylendiamin (molekulares Verhältnis der Komponenten etwa 1:1) 2 Stunden lang im Luftbad am Steigrohr zum schwachen Sieden. Die Kondensation macht sich durch das starke Aufzischen des in die Reaktionsmasse zurückfließenden Wassers bemerkbar. Nach ungefähr 2 Stunden läßt man die Schmelze erstarren, pulverisiert das schmutzig braune Produkt und krystallisiert es mehrfach aus siedendem Methylalkohol mit Tierkohle um. Man erhält so farblose Nädelchen vom Schmp. 271°, die sich nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und chemischen Eigenschaften als identisch mit den nach a) und b) erhaltenen Präparaten erweisen. Ausbeute etwa 50% d. Th. Löslich in Dioxan, Aceton, Chloroform, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig; wenig löslich in Äther und Petroläther.

5,029 mg Subst.: 14,820 mg CO_2, 2,830 mg H_2O. — 7,898 mg Subst.: 0,603 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{22}H_{20}ON_2$	Ber. C 80,45	H 6,14	N 8,53
	Gef. „ 80,36	„ 6,30	„ 8,77

3. Aminoxyd der Isoindolreihe, $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (Formel V)

Darstellung I. Man erwärmt 1 g des Isoindolkörpers vom Schmp. 271° (Formel III) in einem Kölbchen am Steigrohr 3—4 Stunden lang mit 8 ccm Essigsäureanhydrid auf siedendem Wasserbad. Dann saugt man das Essigsäureanhydrid bei vermindertem Druck ab, preßt den krystallinen Rückstand auf Ton ab und krystallisiert ihn aus 40%-igem Methylalkohol um. Farblose Nädelchen vom Schmp. 198°, die nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und chemischen Eigenschaften identisch mit dem nach II dargestellten Produkt sind.

5,061, 5,327 mg Subst.: 14,240, 15,005 mg CO_2, 2,610, 2,660 mg H_2O. — 3,538, 3,445 mg Subst.: 0,245 (26°, 759 mm), 0,237 (24°, 765 mm) ccm N.

---

[1]) Bei diesem Verfahren tritt neben der Kondensation ein Reduktionsvorgang ein.

[2]) C. Graebe u. F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. **291**, 9 (1896).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 76,71		H 5,86	N 8,14
	Gef. „ 76,74, 76,81		„ 5,78, 5,59	„ 7,90, 7,96

Die Prüfung auf aktiven Wasserstoff nach der Methode von Zerewitinoff, verbessert von O. Schmitz-Dumont und K. Hamann[1]), in Xylol ergab bei Anwendung von 0,1542 g Substanz 16,5 g Xylol und 2 ccm Grignardreagens bei gewöhnlicher Temperatur in 1 Stunde ein negatives Resultat; ebenso negativ verlief der entsprechende Versuch ($^1/_2$ Minute lang) bei 70°.

Darstellung II. Man erwärmt die Lösung des Aminoxyds der Isochinolinreihe vom Schmp. 201° (Formel IV) in wenig konz. Schwefelsäure kurze Zeit (nicht zu stark!) und rührt die orangefarbene Flüssigkeit langsam in siedendes Wasser ein. Es tritt Entfärbung ein, und es fallen bald farblose Nädelchen aus, die bei 198° schmelzen und in jeder Beziehung identisch mit dem nach I dargestellten Produkt sind. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig. Konz. Schwefelsäure gibt eine farblose Lösung.

4. 3-Phenyl-2-monomethylaminophenyl-isoindolinon, $C_{21}H_{18}ON_2$ (Formel VI)

Darstellung I. Man trägt 0,1 g des Aminoxyds der Isoindolreihe (Formel V) in 15 ccm 15%-iger wäßriger Kalilauge ein und erwärmt kurze Zeit auf 120°. Dann läßt man erkalten, filtriert und verdünnt das Filtrat mit Wasser auf das 20-fache Volumen. Es fällt ein fast farbloser Niederschlag aus, der nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad abfiltriert und aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Farblose Krystalle, die bei 178° schmelzen und mit dem Ausgangspunkt vom Schmp. 198° eine starke Depression geben.

Darstellung II. Man löst 0,1 g des Aminoxyds der Isoindolreihe (Formel V) in 15 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser. Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang auf einer Heizplatte auf etwa 120°, läßt erkalten und versetzt die bräunlich gefärbte Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit wäßrigem

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 71 (1933).

Alkali. Es fällt ein hellfarbener Niederschlag aus, der aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 178°, die nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und chemischen Eigenschaften identisch mit der nach I erhaltenen Substanz sind. Ausbeute rund 90% d. Th. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Pyridin und verd. Schwefelsäure.

4,793 mg Subst.: 14,075 mg CO_2, 2,500 mg H_2O. — 3,187 mg Subst.: 0,243 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{21}H_{18}ON_2$	Ber. C 80,22	H 5,78	N 8,91
	Gef. „ 80,08	„ 5,84	„ 8,74

Zur Acetylierung gibt man zur Lösung von 0,1 g Substanz in 2 ccm reinem Benzol 2 ccm Essigsäureanhydrid, erhitzt 1 Stunde auf siedendem Wasserbad, dampft die Lösung unter Zusatz von Alkohol mehrfach zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus verd. Eisessig oder aus einem Gemisch von Essigsäuremethylester und Petroläther um. Farblose Nädelchen vom Schmp. 201—202°. Ausbeute etwa 90% d. Th. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Dioxan, Methyl- und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

4,876 mg Subst.: 14,095 mg CO_2, 2,440 mg H_2O. — 6,951 mg Subst.: 0,478 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{23}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 77,49	H 5,66	N 7,86
	Gef. „ 77,24	„ 5,49	„ 7,94

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bern

Untersuchungen über den Kork, IX

Die Konstitution der Phloion- und Phloionolsäure

Von **Fritz Zetzsche** und **Kurt Weber**

(Eingegangen am 3. Januar 1938)

Für die Phloionsäure war seinerzeit[1]) die Konstitution einer Dioxy-hexadekamethylen-dicarbonsäure und für die Phloionolsäure[2]) die einer Trioxystearinsäure wahrscheinlich gemacht worden, wobei die Stellung der Oxygruppen für beide Säuren unbestimmt bleiben mußte.

Mit Hilfe von Bleitetracetat ließ sich der Aufbau der beiden Säuren ermitteln. Als einziges Spaltprodukt der Phloionsäure wurde mit 82%-iger Ausbeute die Nonanalsäure (Acelainaldehydsäure) erhalten. Der Phloionsäure kommt also die Konstitution einer Octadekan-diol(9,10)-disäure zu:

$$HOOC—(CH_2)_7—CHOH—CHOH—(CH_2)_7—COOH.$$

Der Abbau der Phloionolsäure nach Criegée lieferte als saures Spaltprodukt ebenfalls Acelain-aldehydsäure. Im Neutralteil lag ein Oxyaldehyd der C_9-Reihe vor. Somit befinden sich zwei der Oxygruppen der Phloionolsäure genau wie in der Phloionsäure in 9,10-Stellung. Die dritte Oxygruppe steht nun weder in 11- noch in 12-Stellung. Im ersten Fall wäre die Spaltung sicher teilweise zwischen 10 und 11 erfolgt, was zur Bildung von Caprylaldehyd geführt hätte, der nicht — auch nicht in Form seines Oxydationsproduktes der Caprylsäure — aufgefunden werden konnte. Im zweiten Fall müßte β-Oxypelargonaldehyd entstehen. Da das Dinitrophenylhydrazon des Spaltaldehydes mit einem Schmelzpunkt von 67,5° verschieden

[1]) Zetzsche u. Bähler, Helv. chim. Acta **14**, 846 (1931).
[2]) A. a. O. S. 849.

ist von dem Dinitrophenylhydrazon des β-Oxypelargonaldehyds vom Schmp. 123°, der durch Criegée-Spaltung aus einer durch Oxydation aus Rizinolsäure erhaltenen Trioxystearinsäure gewonnen war, so scheidet die 12-Stellung ebenfalls aus. Am wahrscheinlichsten bleibt die ω- oder 18-Stellung der dritten Oxygruppe, denn wir erhielten durch Oxydation des Spaltproduktes mit Silberoxyd neben einem Sirup geringe Mengen Krystalle, die bei 58—60° schmolzen. Wir fassen sie als das einfachste Estolid der ω-Oxypelargonsäure auf, das sich sehr leicht aus der Säure bildet und für das ein Schmp. von 61° angegeben wird[1]). Die Phloionolsäure ist also wahrscheinlich eine Octadekan-triol(9,10,18)-säure oder 9,10,18-Trioxystearinsäure:

$$CH_2OH—(CH_2)_7—CHOH—CHOH—(CH_2)_7—COOH.$$

Diese Auffassung bringt die Phloionolsäure in nahe Verwandtschaft zur Aleuritinsäure, einem Bestandteil des Schellacks[2]), für die die Konstitution als 9,10,16-Trioxy-palmitinsäure sichergestellt ist. Sie stellt aber auch einen genetischen Zusammenhang zwischen der Phloion- und der Phloionolsäure her, die durch Cannizzarosche Reaktion aus der Octadekandiol(9,10)-al(18)-säure entstanden sein dürften. Die für beide Säuren sichergestellte 9,10-Stellung zweier Oxygruppen erweist, daß auch diese Oxysäuren die Ölsäure als Grundlage haben. Das Kennzeichen der bisher aufgeklärten Korkfettsäuren sind α-(Phellonsäure) und ω-Oxydation (Eicosandicarbonsäure, Phloion- und Phloionolsäure). Man wird demnach unter den ungesättigten Säuren des Suberins α- und ω-Oxy- und ω-Carboxy-Octadecen(Δ9)-säure erwarten dürfen

Da die Phellon-, Phloion- und Phloionolsäure in optisch aktiver Form vorliegen könnten, haben wir sie daraufhin untersucht. Keine der drei Säuren erwies sich als optisch aktiv. Die Phloionsäure könnte allerdings in einer nichtspaltbaren Mesoform vorliegen. Die beiden andern liegen aber in ihrer Racemform vor. Es besteht aber trotzdem die Möglichkeit, daß die drei Säuren im Suberin in einer optisch aktiven Form enthalten sind und erst durch den Aufarbeitungsgang racemi-

[1]) Chuit, Helv. chim. Acta **12**, 463 (1929).
[2]) Nagel, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2050 (1936).

siert wurden. So wiesen Inoue und Suzuki[1]) nach, daß die optisch aktive 9,10-Dioxystearinsäure bereits durch $^1/_2$-stündig. Kochen in Alkohol racemisiert wurde.

Experimenteller Teil

Phloionsäure

1,7 g Phloionsäure wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und in kleinen Anteilen 3,0 g Bleitetracetat zugesetzt. Nach vierstündiger Einwirkung auf dem Wasserbade wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt und dreimal ausgeäthert. Nach dem Ausziehen der sauren Anteile mit konz. Sodalösung wurde der Äther verdampft. Es blieb eine geringe Menge eines gelblichen Öles zurück. Die Sodalösung wurde nach dem Ansäuern erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Durch Verdampfen des getrockneten Lösungsmittels wurden 1,388 g einer farblosen, fettigen krystallinen Masse erhalten, die 82% des Ausgangsmaterials entsprachen und kräftig mit fuchsin-schwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung reagierten.

0,3 g der Aldehydsäure wurden in 5 ccm Sodalösung gelöst und mit 2 ccm 30%-igen Wasserstoffperoxydes versetzt. Unter starkem Schäumen erfolgte die Oxydation zur Dicarbonsäure. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fielen farblose fettige Krystalle aus, die nach dem Trocknen und Waschen mit Benzol 0,2 g = 62% d. Th. wogen und zwischen 101 und 105° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Wasser lag der Schmelzpunkt bei 105—105,5°. Ein Mischschmelzpunkt mit Acelainsäure gab keine Depression. Der Rest der Aldehydsäure wurde in das Semicarbazon verwandelt, das bei 161—162,5° (Lit. 163°) schmolz und dessen Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon der Acelainaldehydsäure keine Depression ergab.

Phloionolsäure

0,826 g Phloionolsäure wurden in 100 ccm Eisessig von 30° gelöst und anteilsweise mit 1,162 g Bleitetracetat vom Oxydationswert 95% versetzt. Nach 4-stündigem Stehen bei

[1]) Inoue u. Suzuki, Proc. Imp. Acad. Tokio 7, 261 (1931); C. 1931, II, 2593.

Raumtemperatur wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt und fünfmal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit einer konz. Natriumbicarbonatlösung ausgezogen.

Beim Abdampfen des Ätheranteils, zuletzt unter vermindertem Druck, blieben 0,378 g eines farblosen Öles = 96 % ber. auf Oxypelargonaldehyd. 95 mg des Öles wurden in 5 ccm Alkohol gelöst, 50 ccm Wasser zugefügt und mit 0,532 g Silbernitrat und anteilsweise mit 8,6 ccm 0,5 n-Natronlauge versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde vom Silber abfiltriert und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben 74 mg eines mit Krystallen durchsetzten Öles. Der Schmelzpunkt der Krystalle, nach Kofler bestimmt, lag bei 58—60°.

Weitere 140 mg des Oxyaldehyds wurden mit 173 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 5 ccm abs. Alkohol gelöst. Nach kurzem Sieden wurden 5 Tropfen konz. Salzsäure zugefügt, noch 2 Minuten gekocht und bis zur Trübung Wasser zugesetzt. Beim Erkalten krystallisierten schöne hellgelbe Nadeln aus in einer Menge von 190 mg = 63 % d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig verd. Methanol lag der Schmelzpunkt bei 67—67,5°.

18,22 mg Subst.: 2,68 ccm N_2 (17°, 716 mm).

$C_{15}H_{22}O_5N_4$ Ber. N 16,57 Gef. N 16,31

Aus der Bicarbonatlösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 408 mg Rückstand = 95 % der erwarteten Acelainaldehydsäure erhalten.

142 mg Aldehydsäure wurden mit 355 mg Silbernitrat in verd. Alkohol gelöst und mit 5,8 ccm 0,5 n-Natronlauge versetzt, öfters durchgeschüttelt und nach 24-stündigem Stehen abgesaugt Aus dem Filtrate wurden 136 mg Dicarbonsäure vom Schmp. 104—105° erhalten, deren Mischschmelzpunkt mit Acelainsäure keine Depression ergab.

Das Semicarbazon schmolz bei 162—163° und gab mit dem Semicarbazon der Azelainaldehydsäure ebenfalls keine Depression.

119 mg der farblosen, schwach fettigen Acelainaldehydsäure wurden in 10 ccm abs. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 128 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 4 ccm Alkohol

vermischt. Nach kurzem Kochen wurden 4 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt und noch 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser entstand eine Trübung, die beim Erkalten zur Ausscheidung von orange-gelben Krystallen führte, die nach kurzem Stehen abgesaugt wurden. Es wurden 83 mg = 35% d. Th. erhalten, die bei 113—114,5° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon der Acelainaldehydsäure[1]) lag bei 113—114,5°.

Wir danken Herrn Strain von der Stanford University (USA.) bestens für die Überlassung von Vergleichssubstanz.

[1]) Strain, J. Amer. chem. Soc. 57, 758 (1935).

Berichtigung

zu K. v. Auwers u. A. E. Nold, Über Dihydronaphtho-pyrazole und -isoxazole, J. prakt. Chem. [2] Bd. 150

S. 58, Zeile 14 von oben:
statt „dem N-Alkyl-dihydronaphtho-pyrazolon“
lies: „den N-Alkyl-dihydronaphtho-pyrazolen“.

S. 64, Zeile 21/22 von oben:
zwischen „ihnen“ und „durch“ schalte ein:
„und der acetonischen Mutterlauge von III (etwa 1 g).

S. 65, Zeile 8 von oben:
statt „Semicarbazid“ lies: „Hydroxylamin“.

S. 65/66, letzte und erste Zeile:
statt „Natriummethylat“ lies: „Natrium“.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g.
Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany